

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE, MINERALOGIE  
UND PETROGRAPHIE / ABTEILUNG A

# ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE

KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK,  
KRISTALLCHEMIE

BEGRÜNDET VON P. v. GROTH

UNTER MITWIRKUNG VON

G. AMINOFF-STOCKHOLM, SIR W. H. BRAGG-LONDON, W. L. BRAGG-LONDON,  
V. M. GOLDSCHMIDT-OSLO, K. HONDA-SENDAI, F. M. JAEGER-GRONINGEN, A. JOFFÉ-  
LENINGRAD, ST. KREUTZ-KRAKAU, SIR H. A. MIERS-LONDON, C. PALACHE-CAMBRIDGE  
(MASS.), W. J. VERNADSKY-LENINGRAD, R. W. G. WYCKOFF-PRINCETON N. J.

herausgegeben von

P. Niggli

P. P. Ewald / M. v. Laue

BAND 101

1939

---

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M.B.H. / LEIPZIG

---

Reprinted with the permission of Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt

JOHNSON REPRINT  
CORPORATION

111 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10003

JOHNSON REPRINT  
COMPANY LIMITED

Berkeley Square House, London, W. 1

# Inhaltsverzeichnis des 101. Bandes.

## Heft 1/2. (Ausgegeben im April 1939.)

	Seite
<i>S. von Gliszczynski</i> (Göttingen), Beitrag zur Isomorphie von Monazit und Krokoit. Eine kritische Stellungnahme. (Mit 4 Textfiguren) . . . . .	1
<i>L. v. Hámos</i> (Stockholm), Formation of True X-ray Images by Reflection on Crystal Mirrors. (With 10 figures) . . . . .	17
<i>L. Dolar-Mantuan</i> (Ljubljana) und <i>S. Koritnig</i> (Graz), Die Feldspäte von Schwanberg (Steiermark) . . . . .	30
<i>Heinz Anspach</i> (Leipzig), Die Struktur von <i>Mn</i> -Leonit. (Mit 20 Textfiguren)	39
<i>F. Laves</i> und <i>H. J. Wallbaum</i> (Göttingen), Die Kristallstruktur von $Ni_3Ti$ und $Si_2Ti$ . (Zwei neue Typen.) (Mit 4 Textfiguren) . . . . .	78
<i>H. Wierzejewski</i> (Breslau), Elastische Eigenschwingungen von Kristallen bei gemischten Randbedingungen. (Mit 7 Textfiguren) . . . . .	94
<i>Carl W. Correns</i> und <i>W. Steinborn</i> (Rostock), Experimente zur Messung und Erklärung der sogenannten Kristallisationskraft. (Mit 5 Textabbildungen) . . . . .	117
<i>Ulrich Dehlinger</i> und <i>Albert Kochendörfer</i> (Stuttgart), Linienverbreiterung von verformten Metallen. (Mit 5 Textfiguren) . . . . .	134
<i>Albert Kochendörfer</i> (Stuttgart), Linienverbreiterung bei cosinusförmigen Gitterstörungen. (Mit 2 Textfiguren) . . . . .	149
 Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:	
<i>D. Balarew</i> und <i>N. Kolarow</i> (Sofia), Über das Kristallwachstum. II. (Mit 1 Textfigur) . . . . .	156
<i>D. P. Mellor</i> (Pasadena), The Unit Cell and Space Group of $Cs_2CuCl_4$ . .	160
Strukturbericht: 19. Titelsammlung (16. Januar 1939 bis 15. März 1939) . .	162

## Heft 3. (Ausgegeben im Mai 1939.)

<i>A. Neuhaus</i> (Freiberg, Sachsen). Über die isomorphe Vertretbarkeit von $H$ , $OH$ , $NH_2$ , $CH_3$ und $Cl$ im Kristallgitter des Naphthalins. (Zur Isomorphie und Mischbarkeit organischer Verbindungen. I.) (Mit 2 Textfiguren) . . . . .	177
--	-----



	Seite
<i>F. Lihl</i> (Wien), Intensitätsverteilung in Debye-Scherrer-Linien. (Mit 25 Textfiguren) . . . . .	193
<i>Armin Tschermak-Seysenegg</i> (Prag), Weitere Studien über Kristallisations- elektrizität. (Mit 15 Textfiguren) . . . . .	230
<i>J. Ch. L. Favejee</i> (Wageningen, Niederlande), Quantitative röntgenographische Bodenuntersuchung, (Mit 4 Textfiguren) . . . . .	259
Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:	
<i>Carleton C. Murdock</i> (Ithaca, N. Y.), The Interpretation of Laue Photographs in Terms of the Reciprocal Lattice. A Correction . . . . .	271
Eingegangene Bücher . . . . .	271
Bücherbesprechungen . . . . .	272

## Heft 4. (Ausgegeben im Juni 1939.)

<i>Werner Nowacki</i> (Bern), Die Kristallstruktur von $ScF_3$ . (Mit 4 Textfiguren) . . . . .	273
<i>Tullio Carpanese</i> (Padova), Contributo alla tecnica del metodo di immersione. (Con 2 figura) . . . . .	284
<i>M. J. Buerger</i> (Cambridge, Massachusetts, U.S.A.), The Crystal Structure of Gudmundite ( $FeSbS$ ) and its Bearing on the Existence Field of the Arsenopyrite Structural Type. (With 6 figures) . . . . .	290
<i>W. F. de Jong</i> und <i>J. Bouman</i> (Delft), Kristallographische Berechnungen und Konstruktionen mittels des reziproken Gitters. (Mit 8 Textfiguren) . . . . .	317
<i>W. J. John</i> (Calcutta), Temperature Variation of the Magnetic Anisotropy of Bismuth Crystal. (With 2 figures) . . . . .	337
<i>Erich Thilo</i> (Berlin), Chemische Untersuchungen von Silikaten. IX. Die Um- wandlung von Tremolit in Diopsid beim Erhitzen. (Mit 1 Textfigur) . . . . .	345
Strukturbericht: 20. Titelsammlung (16. März 1939 bis 15. Mai 1939) . . . . .	351

## Heft 5. (Ausgegeben im Juli 1939.)

<i>J. A. A. Ketelaar</i> und <i>E. W. Gorter</i> (Leiden, Holland), Die Kristallstruktur von Thallosulfid ( $Tl_2S$ ). Mit 2 Textfiguren . . . . .	367
<i>S. L. Chorghade</i> (Calcutta), The Space Group of 1, 3, 5-Trinitrobenzene Crystal. (With 1 figure) . . . . .	376
<i>G. Molière</i> (Berlin-Dahlem), Berechnung verallgemeinerter Gitterpotentiale . . . . .	383
<i>H. Brasseur</i> und <i>A. de Rassenfosse</i> (Liège), The Crystal Structure of Hydrated Potassium Chlorostannite. (With 3 figures) . . . . .	389

<i>J. A. A. Ketelaar, W. H. t'Hart, M. Moerel and D. Polder</i> (Leiden, Holland), The Crystal Structure of $TlSe$ , Thallous Thallic or Thallosoic Selenide. (With 1 figure) . . . . .	396
<i>M. A. Kamermans</i> (Haarlem, Holland), The Crystal Structure of $SrBr_2$ . (With 2 figures) . . . . .	406
<i>A. Mookherji and Maung Than Tin</i> (Rangoon), The Magnetic Anisotropy of $CuSeO_4 \cdot 5 H_2O$ . (With 1 figure) . . . . .	412
<i>S. L. Chorghade</i> (Calcutta), The Crystal Structure of Chloranil, $C_6Cl_4O_2$ . (With 2 figures) . . . . .	418
<i>J.-E. Hiller</i> (Berlin), Zur Kristallstruktur des Valleriits. (Mit 2 Textfiguren) .	425
<i>F. Halla und R. Weil</i> (Wien), Röntgenographische Untersuchung von »kristalli- siertem Bor«. (Mit 8 Textfiguren) . . . . .	435

### Heft 6. (Ausgegeben im August 1939.)

<i>K. R. Andrefß und O. Saffe</i> (Darmstadt), Röntgenographische Untersuchung der Mischkristallreihe Karnallit-Bromkarnallit. (Mit 8 Textfiguren) .	451
<i>Mario Alberto Rollier e Enrico Arreghini</i> (Milano), La fase gamma della lega litio-piombo, $Li_{10}Pb_3$ . Stechiometria e struttura. (Con 2 figure) . . .	470
<i>Lars Gunnar Sillén and Bengt Aurivillius</i> (Stockholm), Oxide Phases with a Defect Oxygen Lattice. (With 5 figures) . . . . .	483
<i>H. Strunz</i> (Berlin), Mineralien der Descloizitgruppe. Konichalcit, Staszizit, Austinit, Duftit, Aräoxen, Volborthit, Pyrobelonit. (Mit 1 Textfigur)	496
<i>K. S. Krishnan and S. Banerjee</i> (Calcutta), Magnetic Studies on Braunite, $3 Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$ . (With 1 figure) . . . . .	507
Eingegangene Bücher . . . . .	511
Strukturbericht: 21. Titelsammlung (16. Mai 1939 bis 15. Juli 1939) . . . .	512
Autorenregister zu Band 101 . . . . .	528
Sachregister zu Band 101 . . . . .	529

First reprinting, 1965, Johnson Reprint Corporation

Printed in Germany

Lessing-Druckerei Wiesbaden



# Beitrag zur »Isomorphie« von Monazit und Krokoit. Eine kritische Stellungnahme.

Von S. von Gliszczynski, Göttingen.

## 1. Problemstellung und Untersuchungsmaterial.

Schon Th. Hiortdahl (1) hat darauf hingewiesen, daß Monazit,  $CePO_4$ , und Krokoit,  $PbCrO_4$ , kristallographisch außerordentlich nahe stehen. Zum Vergleich mögen gleich hier die entsprechenden Daten — abgekürzt zitiert nach Hintze, Handbuch der Mineralogie — folgen:

Monazit  $a : b : c = 0,9693 : 1 : 0,9256$        $\beta = 76^\circ 20'$

Krokoit  $a : b : c = 0,9602 : 1 : 0,9171$        $\beta = 77^\circ 27'$

Beide Mineralien kristallisieren in der Klasse der monoklinen Holoedrie ( $C_{2h}$ ). Prior (2) wies darüber hinaus auf die Ähnlichkeit der Molekularvolumina hin (Molekularvolumen durch Dichte):

Monazit  $MV \sim 47$

Krokoit »  $\sim 53$

Aber erst I. H. Clouse (3, 4) sprach klar aus, daß » $PbCrO_4$  is isomorphous with Monazite«. Diese Isomorphie soll gewiß nicht im Sinne normaler Mischkristalle verstanden sein, geht doch bislang aus den chemischen Analysenangaben nichts von einer Vertretung von  $Ce$  durch  $Pb$  und  $P$  durch  $Cr$  hervor, während andererseits Monazit und Krokoit bereits rein genetisch ganz verschiedenen Bedingungen genügen. Eher wird man geneigt sein, nach P. Niggli und H. Strunz (5, 6) den Begriff der Isotypie oder auch den der Diadochie auf beide Mineralien anzuwenden.

Daneben bestehen aber gewisse kristallographisch-strukturelle Eigentümlichkeiten, auf die hier kurz eingegangen werden muß.

Durch die Tatsache, daß die optische Achsenebene beim Monazit senkrecht auf dem seitlichen Pinakoid steht, während sie beim Krokoit aber parallel (010) zu liegen kommt, ändert sich an und für sich nichts an einer mutmaßlichen Isomorphiebeziehung, sind doch ähnliche Fälle bei selbst chemisch und kristallographisch einheitlichen Mineralien vielfach bekannt, insonderheit bei dem Schulbeispiel Sanidin. Im vorliegenden Fall mögen die verschiedenen Anteile der ins Gitter eingebauten Kationen zu Polarisationen führen, die für die abweichenden Lagen der optischen Achsenebene verantwortlich zu machen sind.

Weit schwieriger gestaltet sich die Diskussion über die verschiedenartigen Spaltbarkeiten der Mineralien Monazit und Krokoit, die der Übersichtlichkeit halber in nachfolgender Tabelle ins Gedächtnis zurückgerufen werden sollen:

Spaltbarkeit	Monazit	Krokoit
// (100)	deutlich	schlecht
<sup>g</sup> / (010)	schwierig	—
// (001)	scheinbar vollkommen	schlecht
// (110)	—	ziemlich vollkommen

Durch die Untersuchungen von W. E. Hidden (7) ist jedoch erwiesen, daß die Spaltbarkeit nach (001) bei Monazit bis zum Verschwinden herabgedrückt wird, sobald das Mineral frei von Thoriumsilikat ist; während hingegen die Spaltbarkeit nach der Basis immer auftritt, sobald reichlich Thoriumsilikat dem Kristall beigemischt ist, wodurch schließlich die Spaltbarkeit durch eine Basisabsonderung abgelöst wird, wie die Untersuchungen von A. Lacroix bei Monaziten gewisser Fundorte ergeben haben (8). Bezüglich der ins Gitter eingebauten seltenen Erden dürften ebenfalls Kohäsionsänderungen beim Monazit eintreten, und es wäre gewiß nicht uninteressant, bei Mischkristallen  $CePO_4 - LaPO_4$  diesbezügliche Untersuchungen anzustellen, ob bereits hier derartige Änderungen auftreten oder nicht. Jedenfalls scheint mir das Fehlen oder Auftreten der Basisspaltbarkeit hinsichtlich der Mineralien Monazit und Krokoit kein Kriterium für den vermeintlichen Isomorphismus zu sein, genau so wenig wie bei den Spaltbarkeiten nach (100) und (010). Die alleinige Diskrepanz hinsichtlich der Spaltbarkeit besteht nur beim Prisma (110), die bei Krokoit mit vollkommen bezeichnet wird, bei Monazit hingegen fehlt; es ist immerhin möglich, daß hier die verschiedenen Valenzen der beteiligten Kationen eine Rolle spielen, obgleich bemerkt werden muß, daß diese Annahme durch nichts begründet scheint. Wahrscheinlich ist hier die Entstehungsgeschichte mit heranzuziehen; denn das Mineral Krokoit dürfte sich nur bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen gebildet haben, während beim Monazit magmatische bis hydrothermale Bildung vorliegt, so daß zu erwägen bleibt, ob nicht nachträgliche Atomverlagerung bei letzterem notwendig zu Trugspaltbarkeiten führte. Es darf auch nicht verschwiegen werden, daß bei Monaziten gewisser Fundpunkte gelegentlich — wenn auch ganz untergeordnet — Spaltbarkeit nach (110) beobachtet worden ist; ausnahmsweise treten zusätzlich noch Spaltbarkeit nach (011) und (101) bei Monazit



auf. Zusammengefaßt darf also gesagt werden, daß auch die Kohäsionseigenschaften beider Minerale zu keiner Eindeutigkeit hinsichtlich der »Isomorphie« führen.

Vergleichen wir endlich die Ionenradien der beiden Mineralien Monazit und Krokoit, denen wir noch den tetragonalen Xenotim,  $YPO_4$ , anfügen, so ist weit eher die Verwandtschaft zu bemerken:

Mineral	Kation I	Ionenradius	Kation II	Ionenradius
Xenotim	$Y^{3+}$	1,06 Å	$P^{5+}$	0,35 Å
Monazit	$Ce^{3+}$	1,18 Å	$P^{5+}$	0,35 Å
	$La^{3+}$	1,22 Å		
Krokoit	$Pb^{2+}$	1,32 Å	$Cr^{6+}$	0,35 Å

Lanthan ist stets durchweg im Monazit enthalten, mit einem Anteil, der den von Cer sogar zuweilen übertrifft. Daraus könnte zum Beispiel geschlossen werden, daß mit steigendem *La*-Gehalt die Verwandtschaft zwischen Monazit und Krokoit größer wird; umgekehrt würde sich bei fehlendem *La*-Gehalt der Monazit strukturell dem tetragonalen Xenotim nähern können. Das allein müßte schon aus den Pulveraufnahmen zu ergründen sein. Überdies wurden aber auch die genaueren Gitterdaten für die Mineralien Monazit und Krokoit ermittelt, deren Ergebnisse im folgenden Abschnitt mitgeteilt werden sollen.

## 2. Röntgenographische Daten von Monazit und Krokoit.

Röntgenographische Daten über Krokoit stammen von B. Gossner und F. Mussnug (9) und von R. Brill (10); Brill gibt außerdem für Krokoit die Raumgruppe  $C_{2h}^5$  an. Die Resultate seien hier wiedergegeben.

Krokoit	Gossner-Mussnug <sup>1)</sup>	Brill
$a_0$	7,16 Å	7,10 Å
$b_0$	7,48 Å	7,40 Å
$c_0$	6,82 Å	6,80 Å
$\beta$ (Lit.)	102° 33' (77° 27')	102° 27' (77° 33')
$a:b:c$ =	0,957 : 1 : 0,912	0,960 : 1 : 0,918

Angaben über die Gitterparameter von Monazit finden sich nur im Lehrbuch der Mineralogie von Klockmann-Ramdohr (11), und zwar

1) In der obigen Aufstellung sind die Werte für die Achsen *a* und *c* vertauscht.

## Monazit

$$a_0 = 6,76 \text{ \AA}$$

$$b_0 = 6,97 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 6,46 \text{ \AA}$$

$$\beta = 76^\circ 20' \text{ (Lit.)}, \text{ dazu die Raumgruppe } C_{2h}^{55}.$$

Daraus berechnet sich das röntgenographisch ermittelte Achsenverhältnis von Monazit zu:

$$a : b : c = 0,967 : 1 : 0,927.$$

Zur Ermittlung der genaueren Gitterkonstanten wurde eine Reihe von Präzisionsaufnahmen beider Mineralien gemacht; überdies wurde mittels Schwenkaufnahmen um die kristallographische  $b$ -Achse von Monazit die Angabe über die Raumgruppe nachgeprüft, die somit bestätigt werden konnte. Auf die Nachprüfung der Raumgruppe des Krokoit konnte verzichtet werden.

Für die Präzisionsaufnahmen von Monazit dienten als Untersuchungsmaterial gut ausgebildete, bis zu 3 mm große Turnerite von Perdatsch, Schweiz. Es wurden je eine Drehaufnahme um die drei kristallographischen Hauptachsen angefertigt, sowie eine zusätzliche Aufnahme um die Achse  $[101]$ , um so einen Beitrag zur Bestimmung des Winkels  $\beta$  zu erhalten. Für die Auswertung erwies sich der in der Literatur angegebene Wert  $\beta = 76^\circ 20'$  durchweg als brauchbar. Als Beispiel mag hier die tabellarische Aufstellung der 0. Schichtlinie einer Drehaufnahme um die kristallographische  $c$ -Achse von Turnerit wiedergegeben werden.

Tabelle I. Turnerit von Perdatsch, Schweiz. Drehaufnahme um  $[001]$ . 0. Schichtlinie. 15 MA — 10 cm Funkenstrecke — Lochblende — Belichtung 4<sup>h</sup>. Ungefilterte Cu-Strahlung.

$I$	$\vartheta/2$ corr.	$\sin^2 \vartheta/2$	$\sin^2 \vartheta/2$ ber.	$hkl$	Bemerkungen
s	12,02	0,0433	0,0444	200 $\beta$	
s	12,91	499	483	020	
st	13,44	540	544	200	
m	14,34	613	619	420	
s	18,70	1028	1027	220	
s	21,37	1328	1344	310	
ss	21,86	1386	1392	320 $\beta$	
st	24,45	1714	1706	320	
ss	24,81	1760	1774	400 $\beta$	
s	25,55	1860	1873	410 $\beta$	
m	26,24	1955	1933	040	
m	27,20	2089	2069	140	



Tabelle I (Fortsetzung)

<i>I</i>	$\vartheta/2$ corr.	$\sin^2 \vartheta/2$	$\sin^2 \vartheta/2$ ber.	<i>hkl</i>	Bemerkungen
st	27,71	2162	2174	400	
st	28,53	2281	2295	410	
s	29,93	2490	2310	330	?
ss	32,34	2361	2477	240	
			2872	510 $\beta$	
mst	34,26	3169	3156	340	
			3156	150	
			3168	520 $\beta$	
st	36,33	3510	3519	510	
s	36,87	3600	3564	250	?
s	37,27	3667	3660	530 $\beta$	
			3660	160 $\beta$	
st	38,54	3882	3881	520	
s	39,25	4005	3993	260 $\beta$	Reflex unsicher
			3992	600 $\beta$	
m	39,86	4108	4107	440	
ss	40,80	4270	4243	350	Reflex unsicher
m	41,49	4389	4349	060	
st	42,04	4484	4485	530	
			4485	160	
m	44,52	4916	4893	260	
			4892	600	
st	45,08	5013	5013	610	
m	46,22	5213	5194	450	
m	46,91	5333	5331	540	
			5375	620	?
			5573	360	
ss	48,13	5545	5569	640 $\beta$	
			5532	710 $\beta$	
			6308	080 $\beta$	
s	52,72	6331	6321	730 $\beta$	
			6322	560 $\beta$	
m	53,45	6454	6463	270	
s	54,02	6548	6523	460	
st	55,52	6795	6780	710	
			6825	640	
s	57,87	7171	7142	720	beide Reflexe ver- schwommen
			7142	370	
s	58,17	7218	7196	840 $\beta$	
ss	58,91	7334	7306	380 $\beta$	beide Reflexe sehr unsicher
ss	60,87	7631	7603	570 $\beta$	
			7731	080	
st	61,62	7741	7746	730	
			7747	560	

Tabelle I (Fortsetzung).

<i>I</i>	$\vartheta/2$ corr.	$\sin^2 \vartheta/2$	$\sin^2 \vartheta/2$ ber.	$hkl$	Bemerkungen
mat	61,91	7783	$\left\{ \begin{array}{l} 7770 \\ 7785 \\ 7786 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 080 \alpha_2 \\ 730 \alpha_2 \\ 560 \alpha_2 \end{array}$	
ms	62,46	7861	7867	180	
st	$\left\{ \begin{array}{l} 62,74 \\ 62,99 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 7902 \\ 7938 \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} 7912 \end{array} \right.$	650	Reflexe verschwommen
ms	63,18	7964	7952	$650 \alpha_2$	
m	64,17	8102	8093	470*	
st	69,86	8815	8819	810*	
mst	70,36	8871	8863	$810 \alpha_2$	
st	71,15	8956	8954	380*	
ms	71,61	9005	8999	$380 \alpha_2$	
ss	72,54	9100	$\left\{ \begin{array}{l} 9081 \\ 9081 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 910 \beta \\ 580 \beta \end{array}$	
s	74,09	9249	9241	660 *	
st	74,85	9317	9317	570 *	
m	75,41	9365	9364	$570 \alpha_2$	
ms	78,21	9583	9562	$850 \beta$	
m	79,81	9687	9679	750 *	
ms	80,66	9737	9727	$750 \alpha_2$	

Die  $\sin^2 \vartheta/2$  wurden berechnet nach der Formel

$$\sin^2 \vartheta/2 = 0,01359 h^2 + 0,01208 k^2.$$

Die Konstanten  $a_0$  und  $b_0$  wurden unter Verwendung des Literaturwertes von  $\beta = 76^\circ 20'$  aus den mit einem Stern versehenen Reflexen berechnet; es wurde erhalten:

$$a_0 = 6,785 \pm 0,006 \text{ \AA}$$

$$b_0 = 6,991 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$\text{Daraus } a/b = 0,9705 \pm 0,0016.$$

Unter Zugrundelegung aller aus den 0. Schichtlinien ermittelten Gitterkonstanten von Turnerit-Monazit ergaben sich folgende Mittelwerte:

$$a_0 = 6,782 \pm 0,010 (\pm 0,15\%) \text{ \AA}$$

$$b_0 = 6,993 \pm 0,009 (\pm 0,13\%) \text{ \AA}$$

$$c_0 = 6,455 \pm 0,008 (\pm 0,12\%) \text{ \AA}.$$

Bei Einbeziehung aller Fehlerquellen kann die Fehlergrenze um nur höchstens 50% größer werden. Für den Winkel  $\beta$  des monoklinen Elementarparallelepipeds wurde gefunden

$$\beta = 76^\circ 22,1 \pm 4,6'$$



in sehr guter Übereinstimmung mit dem Durchschnittswert ( $\beta = 76^\circ 20'$ ) in der Literatur. Aus den obigen Gitterparameterwerten ergeben sich die speziellen Achsenverhältnisse:

$$a:b = 0,9698 \pm 0,0027 (\pm 0,28\%)$$

$$c:b = 0,9231 \pm 0,0023 (\pm 0,25\%)$$

oder zusammenfassend allgemein:

$$a:b:c = 0,9698:1:0,9231 \quad \beta = 76^\circ 22,1 \pm 4,6'.$$

Zum Vergleich mögen hier noch einmal die Literaturwerte stehen:

$$a:b:c = 0,969:1:0,925 = 76^\circ 20' \text{ (Klockmann-Ram-} \\ \text{dohr, Lehrb. d. Mine-} \\ \text{ralogie).}$$

Die Angaben über die Dichte von Monazit schwanken zwischen  $d = 4,8$  und  $5,5$ . Verwendet man den Mittelwert von  $d = 5,2$  so erhält man  $3,987 \sim 4$  Moleküle pro Zelleneinheit. Daraus bestimmt sich die Dichte des Turnerits von Perdatsch zu

$$d = 5,217 \pm 0,041 (\pm 0,4\%).$$

Für die Ermittlung der genaueren Gitterkonstanten für Krokoit dienten die bekannten Kristalle von Beresowsk aus dem Ural. Auch hier wurden in der üblichen Weise Drehaufnahmen angefertigt; als Antikathodenmaterial wurde diesmal *Fe* verwandt. Für den Winkel  $\beta$  wurde der Literaturwert von  $77^\circ 33'$  in Rechnung gesetzt. Als Beispiel diene auch hier die Wiedergabe der tabellarischen Übersicht der 0. Schichtlinie einer Drehaufnahme um die *c*-Achse.

Tabelle II. Krokoit von Beresowsk, Ural. Drehaufnahme um [001]. 0. Schichtlinie. 7 MA — 30 KV — Lochblende — Belichtung 90 Min. Ungefilterte *Fe*-Strahlung.

<i>I</i>	$\theta/2$ corr.	$\sin^2 \theta/2$	$\sin^2 \theta/2$ ber.	<i>hkl</i>	Bemerkungen
ss	9,85	0,0293	0,0300	110 $\beta$	
s	10,89	356	364	110	
ss	15,36	701	680	020	
ss	16,21	779	719	120 $\beta$	
ss	17,09	864	775	200	
m	17,85	940	874	120	
ss	20,15	1187	945	210	
m	22,45	1457	1197	220 $\beta$	
m	26,47	1987	1455	220	
ss	28,70	2306	1995	320 $\beta$	
			2305	230	

Tabelle II (Fortsetzung)

<i>I</i>	$\vartheta/2$ corr.	$\sin^2 \vartheta/2$	$\sin^2 \vartheta/2$ ber.	<i>hkl</i>	Bemerkungen
sst	29,47	2424	2424	320	
ms	31,36	2709	2719	040	
ms	32,52	2890	{ 2876 2913	240 $\beta$ 140	
ss	33,99	3125	3100	400	Reflex sehr unsicher
m	34,88	3271	{ 3270 3274	410 330	
mst	36,24	3495	3494	240	
ss	37,24	3662	{ 3657 3671	150 $\beta$ 340 $\beta$	
ss	39,99	4130	{ 4127 4135	510 $\beta$ 250 $\beta$	
m	41,91	4462	{ 4443 4463	150 340	
s	43,83	4796	4789	440 $\beta$	
m	45,15	5026	{ 5014 5024	510 250	
s	46,47	5257	5246	530 $\beta$	
m	48,06	5533	5524	520	
ss	48,85	5670	5673	260 $\beta$	
m	49,78	5831	5819	440	
ss	51,17	6069	6048	450 $\beta$	
s	51,49	6123	6118	060	
s	52,65	6320	6312	160	
st	53,09	6393	6374	530	
mst	56,19	6903	6893	260	
m	57,86	7170	7145	610	Reflex unscharf
mst	59,08	7360	7349	450	
ss	60,66	7599	{ 7563 7586	540 460 $\beta$	?
m	62,50	7868	7862	360	
ss	63,27	7977	{ 7953 7978	710 $\beta$ 640 $\beta$	
ss	65,57	8290	8289	370 $\beta$	
s	67,43	8527	{ 8505 8522	630 170	
m	72,56	9102	{ 9093 9103	550 270	
mst	73,76	9217	9218	460	
st	79,43	9663	9664	710	
m	79,97	9696	{ 9693 9694	710 $\alpha_2$ 640	



Die  $\sin^2 \vartheta/2$  wurden berechnet mittels der Formel

$$\sin^2 \vartheta/2 = 0,019375 \, h^2 + 0,016995 \, k^2.$$

Unter Benutzung des oben angegebenen Winkels für  $\beta$  berechnen sich die Gitterkonstanten wie folgt:

$$a_0 = 7,107 \pm 0,006 \, \text{\AA}$$

$$b_0 = 7,410 \pm 0,006 \, \text{\AA}$$

Folglich

$$a/b = 0,9591 \pm 0,0015.$$

Die aus sämtlichen 0. Schichtlinien errechneten Werte für die Gitterkonstanten für Krokoit ergeben im Mittel:

$$a_0 = 7,108 \pm 0,006 \, (0,08\%) \, \text{\AA}$$

$$b_0 = 7,410 \pm 0,006 \, (0,08\%) \, \text{\AA}$$

$$c_0 = 6,771 \pm 0,004 \, (0,06\%) \, \text{\AA}.$$

Auch hier kann die Fehlergrenze unter Einbeziehung aller Fehlerquellen höchstens um 50% ansteigen. Für die speziellen Achsenverhältnisse ergibt sich:

$$a:b = 0,9593 \pm 0,0015 \, (\pm 0,16\%)$$

$$c:b = 0,9138 \pm 0,0013 \, (\pm 0,14\%).$$

Also zusammengefaßt und mit dem goniometrisch ermittelten Wert verglichen:

$$a:b:c = 0,9593:1:0,9138 = 77^\circ 33' \text{ röntgenographisch ermittelt}$$

$$a:b:c = 0,960:1:0,917 = 77^\circ 33' \text{ (Klockmann-Ramdohr, Lehrbuch d. Mineralogie).}$$

Die Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle ist 4; daraus berechnet sich die Dichte des Krokoit von Beresowsk zu

$$d = 6,107 \pm 0,014 \, (\pm 0,3\%).$$

Die nachfolgende Tabelle III gestattet einen vergleichenden Überblick über die aufgefundenen ( $hk0$ ) und ihrer Intensitäten bezüglich der beiden Mineralien Turnerit und Krokoit. Dabei bedeutet s schwach, ss sehr schwach, ms etwas stärker als schwach, m mittel, mst mittelstark, st stark, sst sehr stark.

Aus der Tabelle geht zunächst hervor, daß der Krokoit-Film entweder tatsächlich stärkere Reflexe aufweist oder daß diese visuell stärker geschätzt worden sind als die entsprechenden des Turnerit-Films. Wenn man die Tatsache, daß mit verschiedenem Antikathodenmaterial gearbeitet wurde, was auch kaum von nennenswertem Einfluß ist, außer acht läßt, so besteht im allgemeinen eine ziemlich gute Übereinstimmung

Tabelle III.

Übersicht über die Intensitäten von Reflexen der  
0. Schichtlinie zweier Drehaufnahmen um die  $c$ -Achse von  
Turnerit (Perdatsch) und Krokoit (Beresowsk).

$hkl$	Turnerit		Krokoit	
	$I$	Bemerkungen	$I$	Bemerkungen
110	—	Reflex fehlt	s	
020	s		ss	vielleicht nur $\beta$ -Linie von 120
200**	st		ss	
120	m		m	
210	m	Reflex fehlt	ss	
220*	s		m	
310	s		—	Reflex fehlt
230	—	Reflex fehlt	ss	
320	st		ssst	
040	m		ms	
140	m		ms	auch 240 $\beta$
400**	st		ss	
410 }	st	?	m	
330 }				
240*	s		mat	
340 }	mst		m	
150 }				
510	st		} m	
250	s			
520	st		m	
440	m		m	
350	ss		—	Reflex fehlt
060	m		s	
160 }	st		s	
530 }				
260 }	m		mst	
600 }				
610	st		—	Reflex fehlt
450	m		m	
540*	m		m	
360*	ss	wahrscheinlich nur $\beta$ -Linien von 640 und 710	ss	wahrscheinlich nur 460 $\beta$
630 }	—	Reflexe fehlen	s	
170 }				
270 }	m		m	
550 }				
460**	s	Reflex fehlt	mat	
710 }	st		st	
640 }				

zwischen den entsprechenden Reflexen beider Aufnahmen. Aber es gibt doch auch recht erhebliche Abweichungen darunter. Die in Frage kommenden Flächen sind in der obigen Tabelle mit einem Stern versehen; bei den größten Intensitätsunterschieden gleicher Flächen  $hk0$  stehen entsprechend zwei Sterne. Sobald man sich nur auf diese Drehaufnahmen verläßt und etwa nur die doppeltgesternteten Reflexe vergleicht, wird man kaum von einer Isomorphie beider Mineralien sprechen können. Gewiß ist darauf hinzuweisen, daß das Streuvermögen der  $Ce$ - und  $P$ -Ionen bei Turnerit einerseits und der  $Pb$ - und  $Cr$ -Ionen bei Krokoit andererseits eben ein ganz verschiedenes ist; aber dennoch dürften so große Intensitätsunterschiede nicht auftreten, wenn die Struktur beider Verbindungen identisch sein soll. So zeigen denn auch Pulveraufnahmen der tetragonalen Zirkonstrukturen ( $ZrSiO_4$ ,  $YPO_4$ ,  $CaCrO_4$ ) immer die gleichen »isomorphen« Diagramme. Trotzdem wird man sich vor voreiligen Schlüssen hüten müssen; denn es wurden Drehdiagramme bei verschiedenartig ausgebildeten Kristallen gleicher chemischer Zusammensetzung erhalten, so z. B. bei Krokoiten verschiedener Fundorte, bei denen Flächen mit gleichem  $hkl$  deutliche Intensitätsunterschiede erkennen ließen. Hier spielt offenbar die Gestalt des Kristalls eine Rolle. Das darf nicht so verstanden werden, als ob der strukturelle Feinbau eines Kristalls durch seine äußere Form zu völlig falschen Diagrammen führen könnte, so daß unter Umständen bei der Berechnung der Parameter aller beteiligten Atome oder Ionen vollkommen anders struierte Gitter erhalten werden. Aber es kann immerhin möglich sein, und das muß betont werden, daß sich überall dort ein Einfluß auf die Intensitäten oder selbst bezüglich des Fehlens oder Auftretens von Reflexen bemerkbar machen kann, wenn z. B. Trugspaltbarkeiten vorliegen, deren Existenz, sei es durch Einbau oder Absonderung von kristallinen Fremdkomponenten, also auch durch Entmischungsverbindungen innerhalb des Wirtkristalls, verursacht wird. Daraus erhellt, wie vorsichtig man zuweilen bei der Parameterbestimmung der einzelnen Ionen vorzugehen hat, sobald man sich nur auf die aufgefundenen Intensitäten von Drehaufnahmen stützt.

### 3. Die Ergebnisse der Debye-Scherrer-Diagramme.

Aus dem Vorangehenden konnte nicht mit Sicherheit auf eine röntgenographisch begründete Isomorphie der Mineralien Monazit (Turnerit) und Krokoit geschlossen werden.

Betrachten wir noch einmal den tetragonalen Xenotim,  $YPO_4$ . Dieses



Mineral gehört nach den Untersuchungen L. Vegards (12, 13, 14) der Raumgruppe  $D_{4h}^{19}$  an, es besitzt also Zirkonstruktur. Zum Vergleich der Gitterkonstanten der drei Mineralien Xenotim, Monazit und Krokoit diene die nachfolgende Gegenüberstellung; dabei soll der Winkel  $\beta$  der beiden monoklinen Elementargitter außer acht gelassen werden.

Mineral	$a_0$	$b_0$	$c_0$	Autor
Xenotim	6,88 Å	—	6,03 Å	L. Vegard
Turnerit (Monazit)	6,782 Å	6,993 Å	6,455 Å	S. v. Gliszczynski
Krokoit	7,108 Å	7,410 Å	6,771 Å	Derselbe

Bei Xenotim ist demnach die  $a$ - bzw.  $b$ -Kante des Elementarkörpers um 11,4% Å größer als die Gitterkonstante  $c$ . Für Monazit und Krokoit sind die Werte der  $a$ -Achse um jeweils 10,5% und die der  $b$ -Achse um jeweils 10,8% Å größer als die der Gitterkonstanten  $c$ . Bildet man bezüglich der Gitterkonstanten die Differenz  $a - c$  für Xenotim und den Ausdruck  $a + b - 2c$  für die monoklinen Minerale Monazit und Krokoit, so erhält man:

$$\begin{aligned} \text{Xenotim (tetr.) } a - c &= 0,85 \text{ Å} \\ \text{Monazit (mkl.) } a + b - 2c &= 0,865 \text{ Å} \\ \text{Krokoit (mkl.) } a + b - 2c &= 0,976 \text{ Å} \end{aligned}$$

Die so erhaltenen algebraischen Ausdrücke sind praktisch gleich bei Xenotim und Monazit. Man wird also — ganz abgesehen von den immerhin ganz andersartigen Kationen bei Krokoit — geneigt sein, eine viel größere kristallographische Verwandtschaft zwischen Xenotim und Monazit anzunehmen als zwischen Xenotim (oder auch Monazit) und Krokoit. Das morphologische Achsenverhältnis bei Xenotim ist  $a : c = 1 : 0,619$ ; die Spaltbarkeit verläuft nach (110) vollkommen. Die röntgenographisch ermittelte Elementarzelle ist aber gegenüber der üblichen Aufstellung um  $45^\circ$  gedreht mit einem Achsenverhältnis von  $a : c = 1 : 0,877$ , so daß das Prisma  $\{100\}$  Spaltkörper wird. Monoklin umgedeutet heißt das, zu Spaltflächen werden das vordere und das seitliche Pinakoid; aber das sind gerade die Spaltformen des Monazits. Über die Spaltbarkeit nach (001) braucht, wie wir im ersten Teil gesehen haben, hier nicht weiter die Rede zu sein. Ganz allgemein darf daher vermutet werden, daß der strukturelle Aufbau des tetragonalen Xenotims dem des monoklinen Monazits irgendwie ähnlich sein wird. Dabei bleibt die Frage offen, wie sich diese Ähnlichkeit der beiden Gitter nun äußern könnte. Strukturtheoretisch begründete Vermutungen sollen hier gänzlich unterdrückt bleiben; die Antwort auf obige Frage kann erst dann erfolgen, wenn die

gesamte Struktur von Monazit und Krokoit eindeutig festliegt. Sie wäre leichter zu beantworten, wenn  $C_{2h}^5$  eine Untergruppe von  $D_{4h}^{19}$  wäre; das aber ist nicht der Fall.

Wenn eine strukturelle Ähnlichkeit zwischen Xenotim und Monazit bestände, müßten in erster Linie die Pulverdiagramme einen Hinweis dafür abgeben. Debye-Scherrer-Aufnahmen wurden nun angefertigt außer von Xenotim, Monazit (Turnerit) und Krokoit verschiedener Fundorte auch noch von Zirkon,  $CaCrO_4$ , sowie weiteren *H*-Typen wie Anhydrit, Baryt usw., um so eine möglichst große Vergleichsbasis zu erzielen. Fräulein Dr. Maximiliane Bendig vom Göttinger Mineralogisch-petrographischen Universitätsinstitut hatte die Freundlichkeit, zu diesem Zweck zusätzlich eine ganze Anzahl von Verbindungen vom Typus  $ABO_4$  herzustellen, für die ich ihr an dieser Stelle herzlichst danke. Bekanntlich sind die Röntgendiagramme der Pulverpräparate aus den »isomorphen« Reihen untereinander praktisch identisch. Auch konnte die Angabe von J. H. Clouse (3), daß  $CePO_4$ ,  $PbCrO_4$  und  $SrCrO_4$  gleiche Bilder geben und daher im röntgenographischen Sinne als isomorph zu gelten haben, im wesentlichen bestätigt werden. Während aber  $PbCrO_4$  und  $SrCrO_4$  immer die gleichen Pulverdiagramme ergaben, gleichviel, welche Fundpunkte vorlagen oder auf welche Art die Präparate synthetisch hergestellt wurden, konnten auf einigen Filmen von  $CePO_4$ -Präparaten erhebliche Abweichungen aufgefunden werden. Turnerit-Pulveraufnahmen ergaben immer krokoitähnliche Bilder, Monazit-Aufnahmen dagegen zeigten mitunter Abweichungen gegenüber solchen von Krokoit, wenn auch verhältnismäßig selten und auch nicht immer leicht erkennbar. Eine Verwechslung mit Xenotim liegt nicht vor, da die Pulver vorher optisch überprüft wurden. Die Fig. 2 zeigt den extremsten Fall einer xenotimähnlichen Monazitaufnahme.

Die abgebildeten Filme sind sämtlich unter gleichen Bedingungen aufgenommen ( $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung, 35 KV, 12 MA, Belichtungszeit 4<sup>h</sup>, Kammerdurchmesser 57,3 mm, Stäbchendicke 0,8 mm). Zur Abbildung gelangt jeweils nur die eine Filmhälfte. Einander entsprechende Linien sind — soweit es möglich ist — durch Vertikalstriche markiert. Leider lassen die photographischen Wiedergaben längst nicht alle Einzelheiten so erkennen, wie es wünschenswert wäre; immerhin dürfte das Wesentliche gut herauszudeuten sein.

Eine gewisse Ähnlichkeit aller vier photographischen Wiedergaben läßt sich nicht abstreiten. Die Monazitaufnahme (Fig. 2) weist der niedrigeren Symmetrie entsprechend bedeutend mehr Linien auf als der

Xenotimfilm (Fig. 1); die Ähnlichkeit beider Filme ist überaus groß, man könnte fast von einer Identität reden. Von dem Typ der Fig. 2 bis zum Typ der Fig. 3 gibt es kontinuierlich sicher alle Übergänge. Man wird — nach unseren ganz speziellen Abbildungen zu urteilen — den Typ Monazit (Fig. 2) ohne weiteres dem Typ Turnerit (Fig. 3) »isomorph« zuordnen können, ebenso den Typ Turnerit dem Typ Krokoit (Fig. 4). Aber weit schwieriger ist es — allein gestützt auf die Abbildungen — eine »Isomorphie« zwischen Monazit (Fig. 2) und Krokoit (Fig. 4) zu konstruieren. Wahrscheinlich liegt der Fall so, daß alle Turnerite von vornherein Krokoitstruktur haben, während die

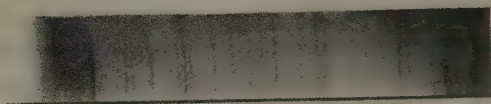


Fig. 1. Xenotim,  $YPO_4$ , aus Monazitsanden, Brasilien.



Fig. 2. Monazit,  $CePO_4$ , Brasilien.

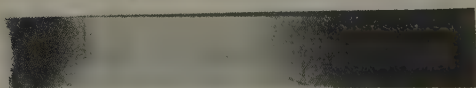


Fig. 3. Turnerit,  $CePO_4$ , Perdatsch, Schweiz.



Fig. 4. Krokoit,  $PbCrO_4$ , Beresowsk, Ural.

Fig. 1—4.

Pulveraufnahmen von Xenotim, Monazit (Turnerit) und Krokoit. Aufnahmebedingungen:  $Cu_K$ -Strahlung, 35 KV, 12 MA,  $4^h$ .

magmatisch gebildeten Monazite sie haben könnten. Mit anderen Worten, es dürfte nicht ausgeschlossen sein, daß gewisse Monazite magmatischen Ursprungs eine deformierte Xenotimstruktur zur Zeit ihrer Bildung besitzen, die erst allmählich in die eigentliche Krokoitstruktur übergeht. Dann müßte man auf einen Umwandlungspunkt bei der Verbindung  $CePO_4$  schließen dürfen. Bestünde diese Tatsache zu Recht, dann würde Monazit



unter gewissen Einschränkungen zu einem geologischen Thermometer werden.

Die Untersuchungen hierüber sollen fortgesetzt werden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Dozent Dr. G. Menzer (KWI für Physik, Berlin-Dahlem) für die Überlassung des Themas und für seine private Einführung in die Kristallstrukturlehre, sowie für sein stetes Interesse während der Durchführung vorliegender Arbeit herzlichst zu danken. Zu besonderem Dank bin ich Herrn Professor Dr. F. K. Drescher-Kaden verpflichtet, der es mir in schwerer Zeit ermöglichte, diese Arbeit an seinem Institut zu Ende zu führen.

### Zusammenfassung.

Monazit (Turnerit) und Krokoit sind nur bedingt »isomorph«. Monazit und Krokoit sind im Sinne Strunz-Niggli als isotyp oder auch diadoch zu bezeichnen.

Monazit steht kristallographisch dem tetragonalen Xenotim näher als dem in der gleichen Raumgruppe ( $C_{2h}^5$ ) wie Monazit kristallisierenden Krokoit. Die genaueren Gitterdaten von Monazit und Krokoit werden angegeben.

Es ist anzunehmen, daß bei höherer Temperatur Monazit eine deformierte Xenotimstruktur besitzt. Anzeichen dafür sind den Pulverdiagrammen zu entnehmen. Die bei niedriger Temperatur gebildeten Turnerite ergeben immer das Krokoitdiagramm.

Vielleicht liegen bei gewissen Monaziten isomorphe Mischungen von  $CePO_4$  und  $YPO_4$  vor, die die Röntgendiagramme verschleiern, oder aber  $CePO_4$  besitzt bei höherer Temperatur einen Umwandlungspunkt, so daß es mitunter zu Reliktstrukturen kommen kann, wie sie die Röntgenbilder aufweisen.

Auf die Möglichkeit, Monazit evtl. als geologisches Thermometer zu verwenden, wird hingewiesen.

### Schrifttum.

1. Th. Hiortdahl, Kristallform der Erdalkali-Molybdate. Die morphotropen Reihen des Schcelit, Z. Kristallogr. **12** (1887) 411, spez. S. 448.
2. Prior, zitiert nach Hintze, Handbuch, Min. Mag. **13** (1903) 247.
3. I. H. Clouse, On the Crystal Structure of Calcium Chromate,  $CaCrO_4$ , Z. Kristallogr. **76** (1930) 285.
4. I. H. Clouse, Investigations on the X-Ray Crystal Structures of  $CaCrO_4$ ,  $CaCrO_4 \cdot H_2O$  and  $CaCrO_4 \cdot 2H_2O$ , Z. Kristallogr. **83** (1932) 461.
5. H. Strunz, Vergleichende röntgenographische und morphologische Untersuchung von Andalusit ( $AlO$ )  $AlSiO_4$ , Libethenit  $(CuOH)CuPO_4$  und Adamin

- ( $ZnOH$ ) $ZnAsO_4$ , Z. Kristallogr. **94** (1936) 60, spez. S. 72—73 bei Punkt 3: Mischkristalle, Isomorphie und Isotypie.
6. H. Strunz, Titanit und Tilasit, Z. Kristallogr. **96** (1937) 7, spez. S. 7—8 beim Kapitel Isomorphie, Isotypie und Diadochie.
  7. W. E. Hidden, zitiert nach Hintze, Handbuch, Amer. J. Sci. **32** (1886) 206; ferner O. B. Bøggild, zitiert nach Hintze, Handbuch, Medd. om Grønland **32** (1905) 202.
  8. A. Lacroix, zitiert nach Hintze, Handbuch, Bull. Soc. franç. Minéral. **38** (1915) 126.
  9. B. Goßner, F. Mußgnug, Über Krokoit, Lautarit und Dietzeit und deren kristallographische Beziehungen, Z. Kristallogr. **75** (1930) 440.
  10. R. Brill, Über das Gitter von Bleichromat, Z. Kristallogr. **77** (1931) 506.
  11. Klockmann-Ramdohr, Lehrbuch der Mineralogie, 11. Aufl. 1936, Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart.
  12. L. Vegard, Results of Crystals Analysis. — III. Philos. Mag. **32** (1916) 505.
  13. L. Vegard, Results of Crystal Analysis. — IV. Philos. Mag. **33** (1917) 421.
  14. L. Vegard, The Structure of Xenotime and the Relation between Chemical Constitution and Crystal Structure, Philos. Mag. **4** (1927) 511.

Göttingen, Mitte Dezember 1938. Mineralogisch-petrographisches  
Institut der Universität.

Eingegangen: 19. Dezember 1938.

# Formation of True X-ray Images by Reflection on Crystal Mirrors.

By L. v. Håmos, Stockholm.

## I. Introduction.

The idea of an X-ray image is mostly related to the X-ray photographs used in Medicine and other fields of Radiography. Such an image is only a shadow-image based on the rectilinear propagation of the X-rays and on the absorption of these rays by matter. There are, however, possibilities to produce X-ray images of objects in the sense of ordinary Optics.

The most simple arrangement for this purpose is the hole-camera. This camera is also based on the rectilinear propagation of the X-rays. Because of the shorter wavelength of the X-rays a hole-camera has a higher resolving power for X-rays than for optical radiation. Unfortunately the interferences from the substance forming the hole will be superimposed on the image and in this way limit the resolving power.

In ordinary Optics true images are mostly obtained by means of lenses and mirrors. The index of refraction for X-rays has such values that it does not seem to be probable to get lenses for X-rays. On the other hand, the diffraction of X-rays by crystals—being equivalent to reflection—enables us to construct concave-mirrors forming true X-ray images. But crystals in their natural form are not suited for this purpose. In order to obtain a concave crystal mirror acting analogously to an optical mirror, the natural structure of the crystal has to be deformed. Contrary to the case of ordinary Optics, however, where a concave mirror has to have a twofold curvature in order to give a true stigmatic image, a onefold curvature is sufficient for a crystal mirror for X-rays. This follows from the fact that monochromatic X-rays will be reflected with certain glancing-angles only.

The most simple example of such a mirror is a cylindrical crystal of the structure indicated in Fig. 1. The original rectangular has there been deformed (either elastically or plastically) to follow tangentially the inner surface of the crystal.

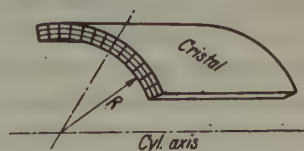
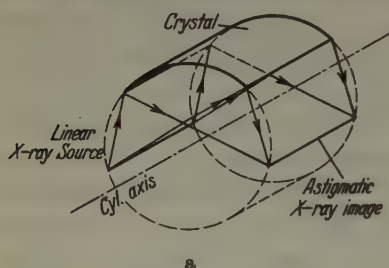


Fig. 1. Cylindrical crystal with tangentially orientated structure to act as concave mirror for X-rays.



Although G. Gouy<sup>1)</sup> already 1916 pointed out that cylindrically bent crystals have the propriety to give monochromatic stigmatic images of linear X-ray sources placed near to the cylinder axis, no experimental realisation of this idea was known to the public until the present writer in 1932 and 1933 first published the results of his experiments<sup>2)</sup>.

It must be mentioned that cylindrical crystals have been used in X-ray Spectroscopy in the so called "focussing spectrographs"<sup>3)</sup>. But there is an important difference between the path of rays in these arrangements and in the arrangement giving true X-ray images. These two different types of focussing might be compared by aid of Fig. 2. In the



case of a "focussing spectrograph" (Fig. 2a) the linear source of X-rays is situated on the cylinder completing the surface of the crystal. The image obtained after reflection on the inner side of the crystal is indeed monochromatic, but there exists no correspondence between the points of the

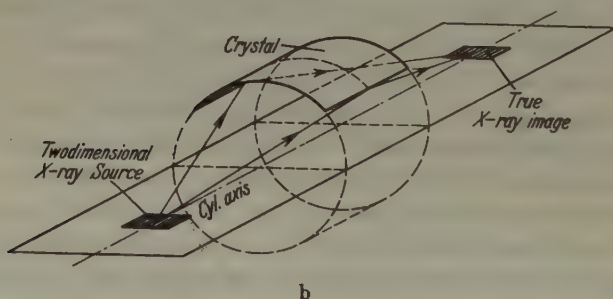


Fig. 2. Illustrating the two different kinds of X-ray focussing by reflection on a cylindrical crystal.

source and the points of the image. The arrangement represented by Fig. 2b on the other hand gives true X-ray images. The source of X-rays is situated on the cylinder axis and to every point of this source there exists a corresponding point in the monochromatic image. Beside the image indicated there a whole spectrum of similar images may be produced in the same plane.

1) G. Gouy, *Ann. Physik* 5 (1916) 241.

2) L. v. Hámoss, *Naturwiss.* 20 (1932) 705; *Nature* 134 (1934) 181.

3) H. H. Johann, *Z. Physik* 69 (1931) 185.

In the following, however, we are not interested in the spectroscopic aspects of this arrangement. For a discussion of these problems the reader is referred to other papers<sup>1)</sup>. Our attention will be directed on the optical laws of such crystal mirrors. Under the assumption that the X-ray source emits only one kind of X-rays having a definite wavelength, we shall study the different relative positions of the X-ray source and its image. We shall further calculate the magnification and the distortion of the image, examine the errors in focussing and determine the resolving power of a crystal mirror. We can, of course, here reproduce only the general features of the calculations and the resulting formulae. These have been obtained by elementary geometrical calculations and not by specialising the general formulae of Geometrical Optics<sup>2)</sup> for the case of selective reflection.

## II. Equation of the Path of X-rays Reflected by a Cylindrical Crystal.

The equation of the path of an X-ray reflected on the concave side of a cylindrical crystal having the structure indicated in the Introduction can be obtained by aid of the diagram in Fig. 3. The following calculations are made under the assumption that only the inner surface layer of the crystal is reflecting. We place our system of coordinates  $XYZ$  as indicated in Fig. 3. The direction of the  $Z$ -axis is parallel to the axis

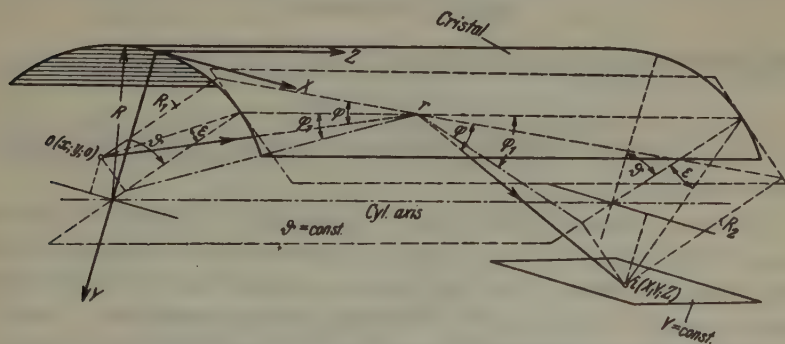


Fig. 3. Illustrating the reflection of X-rays on a cylindrical crystal.

of the crystal cylinder. The plane of the  $X$ - and  $Z$ -axes is tangential to the inner surface of the crystal. The azimuth  $\vartheta$  is reckoned from the  $YZ$ -plane, which is the plane of symmetry of the arrangement. The

1) L. v. Hámos, *Metallwirtsch.* 15 (1936) 433; *Amer. Mineralog.* 23 (1938) 215; *J. sci. Instrum.* 15 (1938) 87.

2) For example see: C. W. Oséen, *Kungl. Sv. Vet. Ak. Handlingar* 15 (1936) 6.

X-ray to be considered emerges from the object point  $o$  lying in the  $XY$ -plane and having the coordinates:

$$x = x; \quad y = y; \quad z = 0.$$

The reflection may take place at the azimuth  $\vartheta$  of the cylindrical mirror and the point of reflection is denoted by  $r$ . It is convenient to calculate the point of intersection  $i$  with the plane  $Y = \text{const.}$  The coordinate  $Y$  being fixed, the two other coordinates  $X$  and  $Z$  will generally depend on  $\vartheta$ .

By projecting the path  $o - r - i$  of the ray on the following four planes:  $z = 0$ ;  $Z = \text{const.}$ ;  $\vartheta = \text{const.}$ , and the plane which is tangential to the cylinder surface in the point  $r$  of reflection, we get the following formulae:

$$R_1 = R(1 - \cos \vartheta) - x \sin \vartheta + y \cos \vartheta, \quad (1)$$

$$R_2 = R(1 - \cos \vartheta) - X \sin \vartheta + Y \cos \vartheta, \quad (2)$$

$$\text{tg } \varepsilon = \frac{-x \cos \vartheta + (R - y) \sin \vartheta}{R_1}, \quad (3)$$

$$\text{tg } \varepsilon = \frac{X \cos \vartheta - (R - Y) \sin \vartheta}{R_1}, \quad (4)$$

$$\cot \varphi_1 = \sqrt{\cot^2 \varphi - \text{tg}^2 \varepsilon}, \quad (5)$$

$$Z = (R_1 + R_2) \cot \varphi_1. \quad (6)$$

The glancing angle  $\varphi$  is given by the Bragg-formula:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \varphi. \quad (7)$$

$d$  being the grating constant of the crystal perpendicular to the cylindrical surface.

Like in ordinary Optics we have to consider the central zone of the mirror. We shall therefore specialise our formulae in taking  $\vartheta$  small compared with unity. It will further be supposed that  $x$  is small compared with the radius  $R$  of the cylinder. The expressions for  $X$  and  $Z$  might therefore be expanded into a series of  $\vartheta$  and  $x$  whereby terms of sufficiently high order can be neglected. We get then from our eqs.

(1) ..... (6):

$$\begin{aligned} X = & -\frac{Y}{y} x + \left[ \frac{R(y + Y) - 2yY}{y} - \frac{2Y}{y^2} x^2 \right] \vartheta \\ & + \frac{8[R(y + Y) - 2yY] + R(y - Y)}{2y^2} x \cdot \vartheta^2 \\ & + \frac{(11y - 9R)(R(y + Y) - 2yY) + 6y(R - y)(R - Y)}{6y^2} \vartheta^3, \quad (8) \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 Z = & (y + Y) \left( 1 - \frac{x^2}{2y^2 \cot^2 \varphi} \right) \cot \varphi \\
 & + \left[ \frac{(y + Y)(R - y)}{y^2 \cot \varphi} + \frac{Y - y}{y} \cot \varphi \right] x \cdot \vartheta \\
 & + \left\{ \left[ \frac{1}{2} (2R - y - Y) + \frac{2yY - R(y + Y)}{y} \right] \cot \varphi - \frac{(y + Y)(R - y)^2}{2y^2 \cot \varphi} \right\} \vartheta^2, \quad (9)
 \end{aligned}$$

where terms with  $x^3\vartheta$ ;  $x^2\vartheta^2$  etc. are neglected.

### III. The X-ray Image of a Point of the Y-axis.

Let us consider the X-rays emerging from the point  $o$  of the  $Y$ -axis having the coordinates:

$$x = 0; \quad y = a; \quad z = 0,$$

The diagram of rays is shown in Fig. 4, where a) is a projection perpendicular to the cylinder axis and b) the projection on the  $YZ$ -plane going

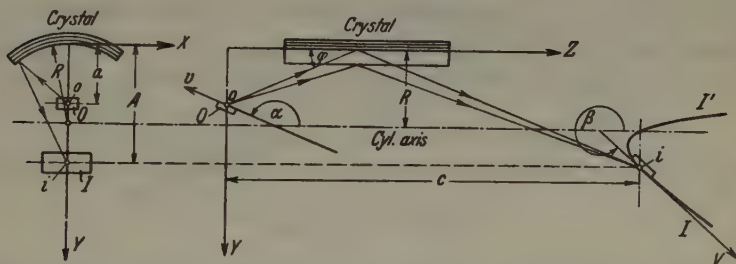


Fig. 4. Showing the corresponding position of an object and its X-ray image.

through the said axis. By considering the projection a) only we get in analogy to the equation of a spherical mirror:

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{A} = \frac{2}{R} \quad (10)$$

or:

$$Y = A = \frac{Ra}{2a - R}. \quad (11)$$

Having fixed the value of the  $Y$ -coordinate in this way, we get from the eqs. (8) and (9):

$$X = -\frac{A(R - a)^2}{a^2} \vartheta^3 \quad (12)$$

and

$$Z = (a + A) \cot \varphi + \left\{ \frac{1}{2} (2R - a - A) \cot \varphi - \frac{(a + A)(R - a)^2}{2a^2 \cot \varphi} \right\} \vartheta^2. \quad (13)$$

Neither  $X$  or  $Z$  are depending on  $\vartheta$  in the first order. The point having the coordinates:

$$X = 0; \quad Y = A = \frac{Ra}{2a - R}; \quad Z = C = [a + A] \cot \varphi \quad (14)$$

can therefore be considered the image of the point  $o$ .

#### IV. The X-ray Image of a Plane Surface.

Having calculated the image of a point of the  $Y$ -axis, the next step will be the determination of the image produced from a plane surface going through such a point. According to Fig. 4 and to Fig. 5, where the arrangement is shown perspectively, we choose a plane 0 perpendicular to the  $YZ$ -plane of symmetry going through the point  $o$  and making the angle  $\alpha$  with the  $XZ$ -plane. In order to characterise the different points of the plane 0 we introduce the coordinates  $x$  and  $v$ . The  $x$ -axis in the plane 0 is parallel to the  $X$ -axis in Fig. 4. The  $v$ -axis

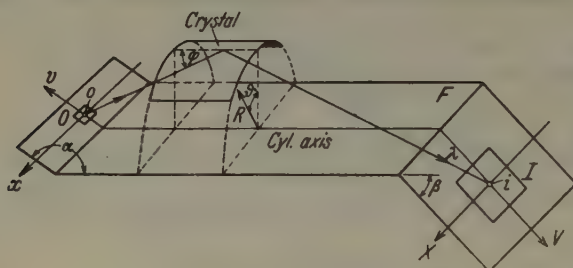


Fig. 5. Showing the arrangement of Fig 4 perspectively.

is given by the intersection of the plane 0 with the plane of symmetry  $YZ$ . The point  $o$  is the origin for this new system of coordinates.

By aid of the relations (14) we can calculate to every point of the  $v$ -axis the corresponding image-point. The locus of these points is in Fig. 4b represented by the line  $I'$  going through the point  $i$  corresponding to the point  $o$ . The equation of this focalline is:

$$Z = \frac{RY}{2Y - R} (\cot \varphi - \cot \alpha) + Y \cot \varphi + a \cot \alpha. \quad (15)$$

Like in ordinary Optics we have to confine our attention to the neighbourhood of the central point  $o$ . The mathematical expression of this is that we assume that the values of  $x$  and  $v$  are small compared with the radius  $R$  of the crystal cylinder. In this case it is possible, as it will be shown later on, to approximate the true focal surface by a plane  $I$  making the angle  $\beta$  with the plane  $XZ$  and tangential to the focal line  $I'$ .

The inclination  $\beta$  can be easily calculated from the eq. (15):

$$\frac{dZ}{dY} = -\cot \beta = \frac{-R^2}{(2y-R)^2} (\cot \varphi - \cot \alpha) + \cot \varphi. \quad (16)$$

In the image point  $i$  corresponding to the point  $o$  we have:

$$(R-2a)^2 (\cot \alpha - \cot \varphi) + R^2 (\cot \beta + \cot \varphi) = 0. \quad (17)$$

In the special case:  $\alpha = 0$  we get:  $\beta = 0$  independently from the value of the glancing angle  $\varphi$ .

In the very important case:

$$a = 0$$

when the point  $o$  is coincident with the cylinder axis, we get from eq. (17):  $\beta = -\alpha$ , also independently from the value of  $\varphi$ .

The different points of the image in the plane I, can be characterised by the system of coordinates  $X$  and  $V$  shown in Fig. 5. The  $V$ -axis is given by the intersection of the plane I with the  $YZ$ -plane. The X-ray image will in general show some distortion, which has to be calculated in the following. We consider in the plane 0 the orthogonal system of lines:

$$v = \text{const. and } x = \text{const.}$$

If the values of  $x$  and  $v$  are small in comparison with the radius  $R$ , we get:

$$V = \frac{\sin(\varphi - \alpha)}{\sin(\varphi + \beta)} v = m_v \cdot v. \quad (18)$$

To the lines  $v = \text{const.}$  there are corresponding the lines  $V = \text{const.}$   $m_v$  is the magnification in the direction of the  $YZ$ -plane.

For the lines:  $x = \text{const.}$  going parallel to the plane  $YZ$ , we get from eq. (8) approximately:

$$X = -\frac{Y}{y} x = \frac{-A + V \sin \beta}{a - v \sin \alpha} \cdot x.$$

The magnification varies with the value of  $v$ . For points of the  $X$ -axis in the plane I there will be:

$$X = \frac{-A}{a} x = \frac{R}{R-2a} \cdot x = m_x \cdot x, \quad (19)$$

$m_x$  is the magnification perpendicular to the  $YZ$ -plane. The equation of the line in the plane I corresponding to a line  $x = 0$  in the plane 0 will be:

$$X = -\left[ m_x + \frac{m_x \sin \alpha + m_v \sin \beta}{a} v \right] x. \quad (20)$$

This equation indicates, that the image of our orthogonal system is not orthogonal.



It is of practical interest to get the same magnification in all directions in the neighbourhood of the central point  $i$  of the image. In order to get identical values for  $m_x$  and  $m_y$  special values for the angles  $\alpha$  and  $\beta$  have to be choosen. By equating the expressions (18) and (19) and taking account of the relation (17), we get:

$$m_x = m_y = m, \quad (21)$$

$$\cot \alpha = \cot \varphi \pm \frac{m}{\sin \varphi}; \quad \cot \beta = -\cot \vartheta \mp \frac{1}{m} \cdot \frac{1}{\sin \varphi}, \quad (22)$$

$$\alpha = \frac{m+1}{2m} R; \quad \beta = \frac{m+1}{2} R. \quad (23)$$

The eq. (20) will be in this special case:

$$X = - \left[ 1 + \frac{\sin \alpha - \sin \beta}{\alpha} \cdot v \right] m \cdot x. \quad (24)$$

Fig. 6 shows an example for the corresponding positions of the planes 0 and I. The drawing is based on the following values:

$$m = 3; \quad \varphi = 24^\circ.$$

The inclinations are calculated from the eqs. (22) and (23):

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 &= 5^\circ 56' \\ \beta_1 &= -18^\circ 6' \end{aligned} \right\} \quad \left. \begin{aligned} \alpha_2 &= -11^\circ 5' \\ \beta_2 &= -44^\circ 53' \end{aligned} \right\}$$

The distortion of the image (position 2) is illustrated by Fig. 7.

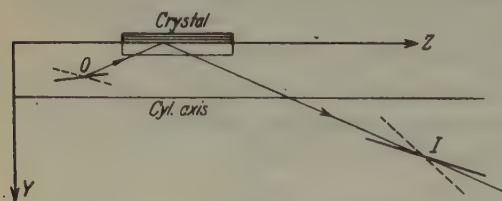


Fig. 6. Illustrating the corresponding inclinations of object- and image-plane when  $m = 3$ .

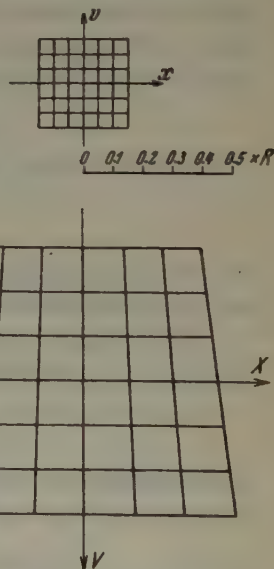


Fig. 7. Distortion of the magnified X-ray image. ( $m = 3$ ).

### V. The Geometrical Error in Focussing.

Like in ordinary Optics it is not possible to obtain by reflexion on a single mirror an image which has the same quality at every point. We will see that there is a geometrical aberration for X-rays emerging from the same object point, but reflected by different zones of the crystal mirror.

The following calculations are made for the arrangement indicated in Figs. 4 and 5. Fig. 8 shows the path of rays in the  $YZ$ -projection. The center of the object is the origin  $o$  of the system of coordinates  $xv$ . The image of this point is the origin  $i$  of the system of coordinate  $XV$  in the plane I. The geometrical aberration shall be calculated for the X-rays emerging from the point  $e$  of the plane 0. The point  $e$  has the coordinates:

$$x; v; y = \alpha - v \cdot \sin \alpha; z = v \cdot \cos \alpha.$$

We have to consider X-rays reflected by different zones of the crystal. The ray reflected by the zone  $\vartheta = 0$  gives the image point  $E_0$  having

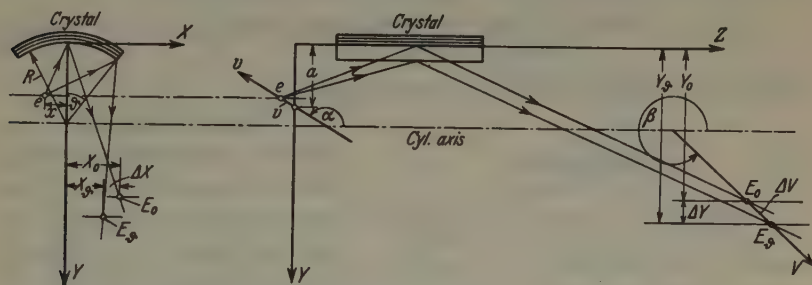


Fig. 8. Diagram for the calculation of the geometrical aberration.

the coordinates:  $X_0$ ;  $Y_0$  and  $V_0$ . An other ray reflected by the zone  $\vartheta$  intersects the image plane at the point:  $X_\vartheta$ ;  $Y_\vartheta$ ;  $V_\vartheta$ . We have to calculate the aberrations:

$$\Delta Y = Y_\vartheta - Y_0, \quad \Delta X = X_\vartheta - X_0, \quad \Delta Z = Z_\vartheta - Z_0.$$

The equation for the projection of the image plane I on the plane  $YZ$  is:

$$Z = (a + A) \cot \varphi + (A - Y) \cot \beta. \quad (25)$$

The projection of an X-ray emerging from the point  $e$  has according to eq. (9) the equation:

$$\begin{aligned} Z = & v \cos \alpha + (y + Y) \left( 1 - \frac{x^2}{2y^2 \cot^2 \varphi} \right) \cot \varphi + \left[ \frac{(y + Y)(R - y)}{y^2 \cot \varphi} \right. \\ & + \left. \frac{Y - y}{y} \cot \varphi \right] x \cdot \vartheta + \left\{ \left[ \frac{1}{2} (R - (y + Y)) + \frac{2yY - R(y + Y)}{y} \right] \cot \varphi \right. \\ & \left. - \frac{(y + Y)(R - y)^2}{2y^2 \cot \varphi} \right\} \vartheta^2. \end{aligned} \quad (26)$$

By equating the expression (25) and (26) and making suitable approximations we get:

$$\begin{aligned}
 Y_\theta = Y_0 + \Delta Y = & A + \frac{1}{\cot \beta + \cot \varphi} \left[ (\sin \alpha \cot \varphi - \cos \alpha) v + \frac{x^2}{2y \cot \varphi} \right] \\
 & + \frac{2}{\cot \beta + \cot \varphi} \cdot \frac{a-R}{2a-R} (\cot \varphi + \operatorname{tg} \varphi) x \vartheta \\
 & + \frac{1}{\cot \beta + \cot \varphi} \cdot \frac{(R-a)^2}{2a-R} (\cot \varphi + \operatorname{tg} \varphi) \vartheta^2.
 \end{aligned} \quad (27)$$

From Fig. 8 follows then:

$$\Delta V = \frac{-\Delta Y}{\sin \beta} = \frac{\cot \varphi + \operatorname{tg} \varphi}{(\cot \beta + \cot \varphi) \sin \beta} \left[ \frac{2(R-a)}{2a-R} x \vartheta - \frac{(R-a)^2}{2a-R} \vartheta^2 \right]. \quad (28)$$

$X_0$  and  $X$  can be calculated from the eq. (8) for the projection of the rays on the  $XY$ -plane. By putting in this formula successively the values: ( $\vartheta = 0$ ;  $Y_0$ ) and ( $\vartheta$ ;  $Y_\theta$ ) we get after subtraction:

$$\Delta X = \frac{R^2(\cot \beta + \cot \varphi) + (R-2a)^2(\cot \alpha - \cot \varphi)}{a(2a-R)(\cot \beta + \cot \varphi)} \sin \alpha \cdot v \cdot \vartheta \quad (29)$$

followed by members of higher order in  $x$  and  $\vartheta$ .

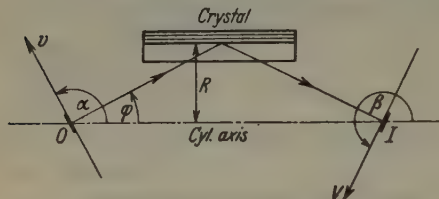


Fig. 9. Showing the arrangement which gives the most distinct X-ray images.

We see that the factor of  $\vartheta$  in the expression vanishes, when the condition (17) for an image plane tangential to the focal line  $I'$  is fulfilled. The aberration in the  $V$ -direction gets then predominant.

There is a special case, when both  $\Delta V$  and  $\Delta X$  are small of the same order. It is evident, that the expression for  $\Delta V$  in (28) vanishes, when:

$$a = R.$$

Both the center of the object and of the image are situated in this case on the axis of the cylinder as indicated in Fig. 9. As already mentioned above, the relation between the inclinations  $\alpha$  and  $\beta$  is in this case:

$$\alpha = -\beta.$$

The first terms of the geometrical aberration will be:

$$\Delta V = \frac{2}{R(\cot \alpha - \cot \varphi)} [\cot \varphi + \operatorname{tg} \varphi] \cdot v \cdot x \cdot \vartheta, \quad (30)$$

$$\Delta X = \left[ \frac{2 \sin^2 \alpha}{R} v^2 - \frac{2}{R} x^2 \right] \vartheta. \quad (31)$$

## VI. The "chromatical" Aberration in X-ray images.

The foregoing calculations are made under the assumption of a monochromatic X-ray source. Unfortunately the ordinary X-ray sources



do not produce exactly pure monochromatic X-radiation. Even a monochromatic X-ray "line" has a finite spectral width, characterised by the wavelength-interval  $\Delta\lambda$  called the width at half maximum. The order of magnitude of  $\Delta\lambda$  for the  $K\alpha$  radiation is  $1 XU$ .

The image of a point emitting a "monochromatic" X-ray line will therefore be diffuse in the direction of dispersion. This direction is nearly coincident with the  $V$ -axis. We have to consider the chromatic aberration  $\Delta V_c$  corresponding to the spectral width  $\Delta\lambda$ . Fig. 10 illustrates

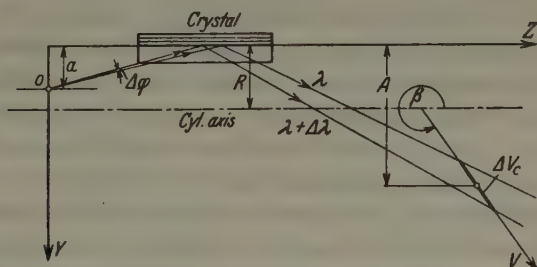


Fig. 10. Diagram for the calculation of the chromatical aberration.

the aberration caused by the difference in the wavelength of X-rays emerging from the same object point.  $\Delta\varphi$  is the variation of the glancing angle. We get from the Bragg-formula (7):

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta\varphi} \approx \frac{d\lambda}{d\varphi} = \frac{2d}{n} \cos \varphi = \lambda \cot \varphi$$

and from Fig. 10:

$$\Delta V_c = \frac{a + A}{\sin \varphi \cdot \sin (\varphi + \beta)} \cdot \Delta \varphi.$$

Combining these expressions we get:

$$\Delta V_c = \frac{a + A}{\cos \varphi \cdot \sin (\varphi - \alpha)} \cdot \frac{\Delta \lambda}{\lambda}. \quad (32)$$

## VII. The Resolving Power of X-ray Mirrors.

In the foregoing we could show, that in forming true X-ray images by cylindrical crystal mirrors there will be, even for a perfect mirror, two kinds of aberration in the image points. We have now to consider the numerical values of both the geometrical and the chromatical aberration. We can get in this way an idea of the resolving power of such an X-ray "Microscope".

As we have seen above there are many relative positions of object and image where a true X-ray image is formed. The resolving power will depend on the dimensions of our arrangement and on the relative

positions given by the values of  $R$ ;  $a$ ;  $\alpha$  and  $\beta$  and of the wavelength of the X-rays in question.

In contrary to ordinary Optics the geometrical aberration may be reduced here by diminishing the "aperture"  $2\theta$  of the crystal mirror. The Abbé-relation, giving a lower limit for the aperture in ordinary Microscopy is here not significant because of the short wavelength of X-rays.

On the other hand the chromatical aberration, depending on the difference  $\Delta\varphi$  of the glancing angles, can only be reduced by diminishing the radius  $R$  of the reflecting cylinder. We are therefore forced to use crystals of very small radius whenever a high resolving power is needed. It can be mentioned that the present writer has succeeded to give crystals of  $NaCl$  a curvature of 5 mm only. The results obtained with such crystals will be published in an other paper.

When the radius of the crystal is fixed, different positions of the object relative to the crystal can be choosen. It can be easily shown from the foregoing, that the arrangement illustrated in Fig. 9 has a minimum of both geometrical and chromatical aberration. Beside the condition:  $a = R$  and  $\alpha = -\beta$  the relation:  $\alpha = \varphi + 90^\circ$  must be fulfilled. The chromatical aberration becomes then:

$$\Delta_c = \frac{2R \cdot \Delta\lambda}{\cos\varphi \cdot \lambda}.$$

In Table I some values of  $\Delta_c$  are given. The calculation has been made for a  $NaCl$ -crystal with a grating constant:

$$d = 2.814 \text{ \AA}.$$

Table I.

Line	$\lambda$ in XU	$\Delta\lambda$ in XU	$\Delta_c$
<i>Cr K</i> $\alpha_1$	2285	1.08	0.00104 $xR$
<i>Cu K</i> $\alpha_1$	1537	0.58	0.00078 $xR$
<i>Mo K</i> $\alpha_1$	708	0.29	0.00083 $xR$

We see that the chromatical aberration is of the order of:

$$0.001 \text{ } xR.$$

The geometrical aberration on the other hand may be reduced below these values. As a numerical example we have for the *Cr K* line:

$$\Delta V = -2.00 \cdot \frac{v \cdot x}{R} \cdot \vartheta$$

$$\Delta X = \frac{1.69 v^2 - 2.00 x^2}{R} \cdot \vartheta.$$

By choosing the aperture:

$$2\vartheta = 0.2$$

we can reduce the geometrical aberration to the value:

$$0.0001 \times R$$

in a region surrounding our central point and having the diameter:

$$0.02 \times R.$$

### VIII. Conclusion.

In the present paper the formation of true X-ray images by reflection on a crystal mirror has been discussed. It could be shown that a cylindrical crystal mirror of suitable inner structure has similar properties for X-rays as a concave mirror in ordinary Optics.

The path of the reflected X-rays has been calculated. The condition for the formation of true images has been given. It could be shown that true X-ray images of different magnification will be formed if the source of X-rays has different relative positions to the crystal.

It could be shown that the image quality is best, when the object is situated near the cylinder axis. The resolving power of a crystal mirror is not as much limited by the geometrical aberration as by the "chromatical" aberration due to the nature of X-rays. The effect of this chromatical aberration can only be reduced by diminishing the radius of the crystal. The order of magnitude of the "chromatical" aberration is  $1/1000$  of the crystal radius.

The author wishes to express his grateful thank to Prof. G. Aminoff and Prof. C. W. Oséen, Stockholm, and to Prof. I. Waller, Uppsala, for reading the manuscript of this paper before publication.

Stockholm, Brantingsgatan 52.

Received December 12, 1938.



## Die Feldspäte von Schwanberg (Steiermark).

Von L. Dolar-Mantuani, Ljubljana (Jugoslawien) und S. Koritnig, Graz.

Es werden optische Angaben über Feldspäte aus einem mit Aplit durchtränkten Marmor mitgeteilt, ferner eine chemische Analyse des in Form größerer Körner auftretenden Kalifeldspates.

Gelegentlich der Anwesenheit eines der Autoren in Graz erhielt derselbe vom Herrn Dr. H. Meixner einige Handstücke des Silikatfelses aus dem Hartnerbruch bei Schwanberg in der Koralpe (südlich vom Amtmannkogel 606 m) zur detaillierten optischen Untersuchung der Feldspäte, während die chemische Analyse vom zweiten Autor ausgeführt wurde.

Aus den ersten genaueren Untersuchungen dieses Bruches von Kieslinger [1, 106–107] geht hervor, »daß der hochkristalline Marmor von ungefähr 15 m Mächtigkeit mit plattigen Schiefergneisen verfaltet und reich an pegmatitischen Injektionen ist. Neben Quarz findet man vor allem Kalifeldspat in großen, rauchgrauen Kristallen mit ausgezeichneter Spaltbarkeit. Plättchen  $\parallel M$  zeigen eine Auslöschungsschiefe  $P: \alpha = 7-8^\circ$ , was eine geringe Natronbeimengung verrät. Als weitere Gemengteile werden angeführt: Beryll (nach den neuesten Untersuchungen von H. Meixner<sup>(2)</sup> Karbonatskapolith), tiefgrüner Pyroxen, Almandin, Graphit, Titanit, Biotit, im Schliff noch Zoisit, Skapolith, in welchen vom Rande her feine, stark lichtbrechende und schwach doppelbrechende, meist gerade auslöschende Nadeln von vermutlich Zoisit (Apatit) hineinwachsen. Auch in den Kalifeldspat wachsen derartige Nadeln ein. Plagioklas in kleinen Körnchen, optisch negativ,  $n > \text{Kanadabalsam}$ . Der Kalifeldspat zeigt stellenweise Myrmekitbildung. Magnetkies.«

Die zur Verfügung gestellten Handstücke bestehen nur zum Teil aus pegmatitischen Anhäufungen der Kalifeldspäte, welche mit schwach gelblichem Skapolith, sowie untergeordnet mit Pyroxen und Magnetkies auftreten. Die übrige klein- bis feinkörnige Masse aus den schon von Kieslinger beschriebenen Mineralien ist in der nächsten Nähe von großen Kalifeldspat-Körnern etwas parallel angeordnet, und an die pegmatitischen Teile grenzen unmittelbar Partien, welche besonders reich an Biotitschuppen oder an Pyroxen sind.

Die Kalifeldspäte sind weiß oder bläulichgrau, in kleinen Splittern durchsichtig und durchwegs unregelmäßig begrenzt. Außer der vortrefflichen Spaltbarkeit nach (001) und (010) beobachtet man in einzelnen

Splittern etwas weniger gerade Spaltflächen, welche mehr oder weniger senkrecht auf die beiden vorerwähnten stehen.

Zur mikroskopischen Untersuchung wurden vier Präparate hergestellt, und zwar eines aus Bruchstücken größerer Körner, wobei doch einige Plagioklaskörner in das Präparat kamen, weiter ein Schliff aus einem großen Korn und zwei aus der umgebenden Masse.

U. M. sind die Kalifeldspäte durchsichtig und löschen undulös aus. Die größeren Körner besitzen winzige, etwas stärker doppelbrechende Einschlüsse, welche zwar nicht besonders zahlreich, doch mehr oder weniger gleichmäßig verteilt sind. Einige zeigen poikilitische Struktur, wobei kleinere xenomorphe Körner von Skapolith, seltener von Plagioklasen in die Kalifeldspäte vom Rande her hineinragen oder in ihrer Mitte auftreten. In den breiteren Spalten beobachtet man Karbonate oder Magnetkies.

Die Resultate der Untersuchungen an Kalifeldspäten sind in folgender Tabelle wiedergegeben. Es bedeuten allgemein bei Untersuchungen nach der Fedorow-Methode: B Zwillingsachse, D Zwillingsnaht, L Zwillingslamellen, S Spaltbarkeit, N Normale auf die Schliefffläche. Die Angaben für 2V nach dem Austritt beider Achsen und die direkt gemessenen Doppelbrechungswerte sind fettgedruckt und bei der Berechnung des

Tabelle I.

Sch.	Korn	Koordinaten für Spaltbarkeit						2V	Ng—Nm	Nm—Np	Ng—Np
		nach (001)			nach (010)						
I	1	83½°	8½°	84°				— 69°			
	2	83°	8°	85°				— 60°	0,0011	0,0034	0,0045
	3	83½°	8°	85°				— 55°	0,0011	0,0040	0,0051
	4	86°	6°	86°	4°	86°	89°	— 60°			
	5	87½°	5½°	85°				— 61°			
	6	89°	7½°	82½°				— 62°			
	7				4½°	89°	85½°				
II	1a	83°	8°	85°	6½°	89°	85°	— 59½°			
	b	89°	4°	86°	6°	89½°	84°	— 62½°	0,0009	0,0024	0,0033
III	1	90°	½°	89½°	2½°	87½°	89½°	— 54°			
		88°	2°	90°	4°	86°	88½°				
	2	89°	6½°	83½°	6°	89°	84°	— 58°			
	3	88½°	6°	84°	3½°	86½°	89°	— 52°	0,0009	0,0038	0,0047
	4	86°	5°	86½°				(— 69°)	0,0012	0,0025	0,0037
	5	89°	6°	84°				— 59°			
IV	6							(— 54°)	0,0009	0,0036	0,0045
	1	86½°	6½°	84½°				— 57°			
	2	89½°	4½°	85½°				— 59°			
	Mw.	87°	5½°	85½°	4½°	87½°	86½°	— 59°	0,0010	0,0033	0,0043

Mittelwertes doppelt bewertet worden. Die mittelbar bestimmten 2V-Werte sind jedoch überhaupt nicht einbezogen worden.

Ad Schliff II. Trotz der (zur genaueren Einmessung der Spaltflächen) größeren Schliffdicke (0,048) ist die Übereinstimmung der Koordinaten beider Spaltflächen in verschiedenen Teilen des Schliffes wenig befriedigend.

Ad Schliff III. Korn 1. Die Indikatrixachsen wurden zweimal eingemessen, und zwar das zweite Mal mittels der Auslöschungsgrenzen [4, 276–278], da Schwierigkeiten bei ihrer Einmessung wegen der niederen Doppelbrechung der Kalifeldspäte auftraten.

Korn 2. Die Koordinaten entsprechen der ausgeglichenen Lage der Indikatrixachsen wie beim vorhergehenden Korn.

Korn 4. Da die Neigung um die I-Achse zur Ermittlung des optischen Achsenwinkels zu groß war, wurde die indirekte Methode mittels eines zur I-Achse senkrechten Schnittes [3, 68] zur Bestimmung der Doppelbrechung der übrigen zwei Hauptschnitte verwendet und dann nach dem Boldyrewschen Diagramm der Achsenwinkel ermittelt.

Korn 6. Der optische Achsenwinkel wurde wie im vorhergehenden Korn bestimmt.

In Tabelle II sind überdies die Koordinaten der Schliffnormalen des Splitterpräparates, bezogen auf die Projektionspunkte des Orthoklases im Nikitinschen Diagramm eingetragen, wobei vorausgesetzt wird, daß hierbei die Lage der dritten Spaltbarkeit zum Ausdruck kommt.

Tabelle II.

$N_1$	$45^\circ$	$76\frac{1}{2}^\circ$	$48^\circ - \perp (110) - \text{Or} - \text{OSO } 14\frac{1}{2}^\circ$
$N_2$	$38^\circ$	$85^\circ$	$52^\circ - \perp (130) - \text{Or} - \text{N } 10\frac{1}{2}^\circ$
$N_3$	$40\frac{1}{2}^\circ$	$87^\circ$	$49^\circ - \perp (130) - \text{Or} - \text{N } 13^\circ$
$N_4$	$69^\circ$	$72\frac{1}{2}^\circ$	$28^\circ - \perp (110) - \text{Or} - \text{WNW } 10^\circ$
$N_5$	$27^\circ$	$76\frac{1}{2}^\circ$	$67^\circ - \perp (130) - \text{Or} - \text{S } 5\frac{1}{2}^\circ$
$N_6$	$2^\circ$	$88^\circ$	$89^\circ - \perp (010) - \text{Or} - \text{WNW } 2^\circ$
$N_7$	$84^\circ$	$6^\circ$	$88^\circ - \perp (001) - \text{Or} - \text{OSO } 6\frac{1}{2}^\circ$

Man ersieht daraus, daß nur zweimal die Körner auf den Flächen der Hauptspaltbarkeit (001) bzw. (010) aufliegen, daß jedoch die Schliffflächen zweimal mehr oder minder parallel (110) und dreimal (130) sind. Besonders interessant sind diesbezüglich noch die weiteren zwei Körner im Schliff IV.

Tabelle III.

Schliff IV. Korn 3.	S $85^\circ$	$76^\circ$	$15^\circ - \perp (15\ 0\bar{2}) - \text{Or} - \text{OSO } 5^\circ$
	4. S' $86^\circ$	$80^\circ$	$11^\circ - \perp (15\ 0\bar{2}) - \text{Or} - \text{OSO } 4\frac{1}{2}^\circ$
	S'' $68\frac{1}{2}^\circ$	$77\frac{1}{2}^\circ$	$25^\circ - \perp (110) - \text{Or} - \text{NW } 11^\circ$

Ad Korn 3. Die Auslöschung ist ungleichmäßig und die Spaltrisse etwas verbogen.



Es scheint, daß in den wenigen größeren Körnern dieses Schliffes die Murchisonit-Spaltbarkeit ziemlich häufig ist; man beobachtet in solchen Körnern, welche fast senkrecht auf die Nm-Achse geschliffen sind, keine der beiden Hauptspaltbarkeiten.

Vergleicht man nun die erhaltenen Mittelwerte vor allem mit den Angaben für Kalifeldspäte aus Gesteinen des angrenzenden Pohorje-Gebirges (5), so sieht man eine überraschende Übereinstimmung. Da die diesbezüglichen Untersuchungen in slowenischer Sprache veröffentlicht worden sind, soll hier auch auf sie näher eingegangen werden.

Die Mittelwerte der Koordinaten für  $\perp$  (001) und  $\perp$  (010) des Kalifeldspates von Schwanberg weichen von denen für monoklinen Orthoklas ab und stimmen mit den Mittelwerten von Kalifeldspäten aus dem Pohorje gut überein (die Maximaldifferenz der einzelnen Winkelwerte beträgt  $1\frac{1}{4}^\circ$ ), doch ist die Abweichung zur monoklinen Syngonie etwas geringer als bei denen vom Pohorje. Noch besser ist die Übereinstimmung (die Abweichung beträgt nur zweimal  $\frac{1}{4}^\circ$  und einmal  $\frac{1}{2}^\circ$ ) mit den von Nikitin für die entsprechenden geometrischen Elemente von Anorthoklasen angeführten Werten (6, 157. Tab. XIX.  $\perp$  (001) —  $87^\circ 6' 85''$ ,  $\perp$  (010) —  $41\frac{1}{4}^\circ 87\frac{1}{2}' 86\frac{1}{2}''$ ), welche auf Grund der Untersuchungen des Anorthoklases aus dem Augitsyenit von Gröba (4) berechnet wurden.

Der optische Achsenwinkel schwankt im Kalifeldspat von Schwanberg in den Grenzen von  $-52^\circ$  bis  $-69^\circ$ , der Mittelwert  $-59^\circ$  entspricht noch vollkommen den in der zitierten Arbeit angeführten häufigsten Werten, welche sich zwischen  $-45^\circ$  und  $-60^\circ$  [5, 103. Fig. 16] bewegen. Die Schwankungsgrenzen des auf Grund beider Achsenaustritte erhaltenen Achsenwinkels liegen zwischen  $-52^\circ$  bis  $-62^\circ$ . Sie sprechen demnach weiterhin für die von einem der Verfasser geäußerte Annahme, daß man eine Abhängigkeit zwischen dem optischen Achsenwinkel der Kalifeldspäte und der sich im Anorthitgehalt der Plagioklase einzelner Gesteine äußernden Zusammensetzung beobachten kann. Bei den sauersten Gesteinen — den Apliten vom Pohorje — schwankt der auf Grund beider Achsenaustritte bestimmte 2V-Wert von  $-35^\circ$  bis  $-54^\circ$ , bei den basischeren Tonaliten von  $-49\frac{3}{4}^\circ$  bis  $-59\frac{1}{2}^\circ$  und beim Augitsyenit von Gröba von  $-47^\circ$  bis  $-57\frac{1}{2}^\circ$ . Bei den obenerwähnten Kalifeldspäten, welche mit Plagioklasen der Zusammensetzung von bas. Andesin bis Anorthit vergesellschaftet sind, besteht schließlich eine Variationsbreite von  $-52^\circ$  bis  $-62^\circ$  (jedoch nur 5 entsprechende Werte).

Der Doppelbrechungswert 0,0043 mit Schwankungsgrenzen von 0,003—0,0051 paßt sich vollkommen den entsprechenden Werten

in den Pohorjegesteinen (Mw. 0,0047, Schwankungsgrenzen von 0,0034 bis 0,0062 [5, 99–100]) als auch jenen von Gröba (Mw. 0,0048, Schwankungsgrenzen von 0,0038–0,0065 [4, 287–288] an.

Zuletzt bestimmten wir noch die Auslöschungsschiefe für (010) sowie (001) auf Grund der Mittelwerte der Flächenkoordinaten und des Mittelwertes von  $2V$ . Sie beträgt für den Kalifeldspat von Schwanberg auf (010) und (001)  $3^\circ$ , für den vom Pohorje  $5\frac{1}{2}^\circ$  bzw.  $3^\circ$  (Mw.  $2V = -53^\circ$ ), für Gröba  $4^\circ$  bzw.  $3^\circ$  [4, 290]. Die Werte sind also in allen Fällen sehr niedrig. Nach Winchell variiert die Auslöschungsschiefe für Anorthoklasse auf (010) von  $4^\circ$ – $10^\circ$ , auf (001) von  $1\frac{1}{2}^\circ$ – $4^\circ$  [8, 326, Abb. 262 und 263] und es besteht mit den ermittelten Werten eine ganz gute Übereinstimmung. Benutzt man jedoch sein Diagramm für Miroklin-Analbit [8, 347, Fig. 248], in dem auch die Variationsbreite für die optischen Angaben der Anorthoklasse eingezeichnet sind, so entsprechen bei allen drei Feldspäten, für die Auslöschungsschiefe auf (001), etwa 90 Mol% Ab. Auf (010) erreicht die Auslöschungsschiefe für den Feldspat von Schwanberg überhaupt nicht die entsprechende Kurve, beim Gröba-Feldspat resultieren etwa 15 Mol% Ab und bei dem vom Pohorje etwa 30 Mol% Ab, womit sich letzterer Wert am meisten der mittels der chemischen Analyse ermittelten Zusammensetzung nähert.

Noch schlechter ist der Einklang zwischen der wirklichen Zusammensetzung (siehe später) der drei Kalifeldspäte, wenn man die Auslöschungswerte in das Diagramm für die theoretische Auslöschungskurve isomorpher Mischkristalle Ab:Mi für (001) und (010) [12, 402. Fig. 1] nach Chudoba und Schilly einträgt. Der Grund hierfür ist wohl darin zu suchen, daß die beschriebenen Feldspäte keinen so ausgesprochen triklinen Charakter aufweisen wie der zur Diagrammkonstruktion bei Winchell und Chudoba-Schilly als Endglied verwendete Mikroklin.

Chemische Zusammensetzung. Es besteht somit besonderes Interesse, nicht nur die optischen, sondern auch die chemischen Angaben der Kalifeldspäte aus der Koralpe und dem Pohorje-Gebirge, sowie die zwar unvollkommenen Angaben für den Gröba-Anorthoklas miteinander zu vergleichen (Tab. IV).

Da in der Arbeit über die Pohorje-Feldspäte die Analyse des Kalifeldspates nicht weiter berechnet wurde, sollen auch diese Berechnungen folgen (Tab. V).

Bei dem Feldspat von Schwanberg wurde ein Teil des  $CaO$  zu Calcit verrechnet. Die erforderliche  $CO_2$ -Menge würde 0,39% betragen und ist durch den vorhandenen Glühverlust gedeckt. Die  $CO_2$ -Menge wurde nicht bestimmt, doch konnten mit  $HCl$  einige Bläschen von  $CO_2$  beobach-

Tabelle IV.

	1.	2.	3.
$SiO_2$	63,60	65,33	
$TiO_2$	—	—	
$Al_2O_3$	19,68	19,01	
$Fe_2O_3$	Sp.	0,10	
$MgO$	Sp.	0,03	
$CaO$	1,62	0,17	1,21
$Na_2O$	2,82	3,37	2,23
$K_2O$	11,92	12,09	12,30
$H_2O +$	0,40 <sup>1)</sup>	0,11	0,57
$H_2O -$		0,23	
$BaO$	—		1,00
Summe	100,04	100,44	
Sp. Gew.	2,557 g		

1. Kalifeldspat aus Schwanberg. Analytiker: S. Koritnig.

2. Kalifeldspat aus Sl. Bistrica, Pohorje (Bachern). Anal.: R. Klemen. [5, 1105].

3. Anorthoklas aus Gröba nach Beljankin. [7, 212].

Tabelle V.

	Kalifeldspat von Schwanberg						von Sl. Bistrica					
	Mol.W.	Or	Ab	An	$CaCO_3$	Diff.	Mol.W.	Or	Ab	An	Chl	Diff.
$SiO_2$	1059	750	270	40		- 1	1088	756	324	6	1	+ 1
$Al_2O_3$	193	125	45	20		+ 3	187	126	54	3	1	+ 3
$FeO$							1				1	—
$MgO$							1				1	—
$CaO$	29			20	9	—	3			3		—
$Na_2O$	45		45			—	54		54			—
$K_2O$	126	125				+ 1	128	126				+ 2
$H_2O +$ (Glühv.)					9		6				2	+ 4

tet werden. — Bei dem Kalifeldspat von Sl. Bistrica wurden jedoch Verunreinigungen von Chlorit vorausgesetzt, was insofern mit dem Tatbestand im Einklang ist, als man auf einigen Spaltflächen des 10 cm großen Kristalls grünen Belag beobachtet. In der Berechnung wurde die Formel des Amesits verwendet.

Berechnet man nun die Gew. % der einzelnen Feldspäte und vergleicht sie mit denen nach Beljankin, so erhält man folgende Tabelle:

Tabelle VI.

Gew. %	Schwanberg	Sl. Bistrica	Gröba
Or	70,47	70,64	72,68
Ab	23,90	28,52	18,85
An	6,63	0,84	6,00
Ce	—	—	2,45

1) Glühverlust.



was einem Gewichtsverhältnis von  $\text{Or}_{70}\text{Ab}_{24}\text{An}_6$  für den Kalifeldspat von Schwanberg und von  $\text{Or}_{71}\text{Ab}_{28}\text{An}_1$  für den aus Sl. Bistrica entspricht. Man kann also feststellen, daß die *Or*-Menge in den Kalifeldspäten von Schwanberg und Sl. Bistrica fast vollkommen übereinstimmt, daß jedoch die *An*-Menge des Schwanberg-Feldspates auf Rechnung von *An* ziemlich angewachsen ist, sich jedoch dem Gröba-Anorthoklas nach Beljankin stark nähert.

Es ist für einmal nicht möglich irgend etwas Sicheres auszusagen, inwieweit man die optischen Angaben mit den chemischen Unterschieden vergleichen kann, vor allem, da die optischen Angaben nicht am gleichen Korn erhalten wurden, welches später zur Analyse diente, und man im untersuchten Gebiet auch etwaige größere Differenzen in der Zusammensetzung der Kalifeldspäte erwarten kann.

Jedenfalls könnte man auch für den Kalifeldspat von Schwanberg wegen der unzweifelhaft triklinen Lage der optischen Indikatrix und der größeren *Or*-Menge gleich dem Kalifeldspat aus Sl. Bistrica am Pohorje [5, 155] die Bezeichnung Kali-Anorthoklas vorschlagen. Der Name Sanidin-Anorthoklas ist für einmal trotz der völligen Abwesenheit von Zwillinglamellen, welche einige Autoren wie Rosenbusch [9, 735] und Winchell [8, 326] für Anorthoklase voraussetzen, zu umgehen, da die chemische Zusammensetzung der Kalifeldspäte vom Drachenfels, Siebengebirge, für welche Chudoba [10, 150] diesen Namen geprägt hat, nach den Angaben von Engels [11, 10. Molekularverhältnis =  $\text{Ab}_{48,02}\text{Mi}_{46,61}\text{An}_{4,87}\text{Ce}_{0,49}$ ] von den untersuchten stark abweicht.

Neben den Kalifeldspäten wurden auch Plagioklase (Tab. VII) untersucht, welche in Form recht kleiner Körner mit engen Zwillinglamellen in der die größeren Körner des ersten Minerals umgebenden Masse auftreten.

Trotz der anscheinend wenig genauen Resultate zeigen die optischen Achsenwinkel eine gute Übereinstimmung mit der gefundenen Zusammensetzung des Kornes bzw. der Zonen, was besonders bei außergewöhnlich basischem Kern und teilweise gleichen Mittelpartien des Kornes 8/I hervorzuheben ist.  $2V = -85^\circ$  entspricht nämlich nach Nikitins Diagramm [3, 96, Fig. 39] einer Zusammensetzung von 86% *An* und  $2V = +88^\circ$  jener von 77½% *An*. Eine geringe Abweichung von der Durchschnittskurve für  $2V$  bei gegebener Zusammensetzung ist nur im Korn 8/III zu beobachten, wobei jedoch der Wert noch weit innerhalb der Schwankungsgrenzen für  $2V$  bei entsprechender Zusammensetzung liegt. Da der optische Achsenwinkel ein besonders empfindliches Kriterium für etwaige optische Anomalien ist, kann man auf Grund der untersuchten Körner schließen, daß die Plagioklase anscheinend keinerlei Beanspru-

Tabelle VII.

Korn	Schliff I.				Mw. % An
8. $S_j$	$41\frac{1}{2}^\circ$	$72\frac{1}{2}^\circ$	$53\frac{1}{2}^\circ - \perp$	(001) - 98 % An-NW $2^\circ$	$2V_j = -85^\circ$
$p$	$46^\circ$	$62^\circ$	$57^\circ - \perp$	(001) - $77\frac{1}{2}$ % An-S $1^\circ$	$2V_p = +88^\circ$
$S_j''$	$44^\circ$	$62\frac{1}{2}^\circ$	$59^\circ - \perp$	(010) - $88\frac{1}{2}$ % An-NO $2^\circ$	$j - 93$
$p$	$40^\circ$	$61\frac{1}{2}^\circ$	$65^\circ - \perp$	(010) - $77\frac{1}{2}$ % An-SW $1^\circ$	$p - 77\frac{1}{2}$
9. $D_1$	$29^\circ$	$62^\circ$	$83^\circ - \perp$	(010) - 48 % An-SW $5^\circ$	$2V_3 = +75^\circ$
$s$	$29^\circ$	$62\frac{1}{2}^\circ$	$83^\circ - \perp$	(010) - 49 % An-SW $4^\circ$	
$s$	$36^\circ$	$56\frac{1}{2}^\circ$	$78^\circ - \perp$	(010) - $57\frac{1}{2}$ % An-SW $8^\circ$	
$B_{\frac{1}{2}}$	$65^\circ$	$50^\circ$	$50^\circ -$	[001] - 47 % An-SO $2^\circ$	
$B_{\frac{1}{2}}$	$32^\circ$	$59^\circ$	$81^\circ - \perp$	(010) - 53 % An-WSW $6^\circ$	
$B_{\frac{1}{2}}$	$74^\circ$	$49\frac{1}{2}^\circ$	$44\frac{1}{2}^\circ - \perp$	[001] - $49\frac{1}{2}$ % An-O $5\frac{1}{2}^\circ$	50
			(010)		

Korn	Schliff III.				
7. $L'$	$32^\circ$	$67^\circ$	$69^\circ - \perp$	(010) - 66 % An-NO $3\frac{1}{2}^\circ$	$2V = +85^\circ$
$L''$	$53^\circ$	$50^\circ$	$62^\circ - \perp$	(001) - $61\frac{1}{2}$ % An-SO $1^\circ$	64
8. $L_j'$	$32^\circ$	$64^\circ$	$73^\circ - \perp$	(010) - 60 % An- genau	
$p$	$28\frac{1}{2}^\circ$	$63\frac{1}{2}^\circ$	$82\frac{1}{2}^\circ - \perp$	(010) - 49 % An-SW $3^\circ$	
$L_j''$	$53\frac{1}{2}^\circ$	$51^\circ$	$60^\circ - \perp$	(001) - 63 % An-NW $\frac{1}{2}^\circ$	$j - 61\frac{1}{2}$
$p$	$58\frac{1}{2}^\circ$	$35^\circ$	$76\frac{1}{2}^\circ - \perp$	(001) - $47\frac{1}{2}$ % An-SO $3^\circ$	$p - 58$
9. $L$	$53^\circ$	$46^\circ$	$66\frac{1}{2}^\circ - \perp$	(001) - 57 % An-SO $2\frac{1}{2}^\circ$	$2V = +83^\circ$ 47

1)  $j$  = Kern,  $p$  = Peripherie,  $s$  = Mittelzonen.

Ad Schliff I. Korn 8. Das Korn besitzt außer einzelnen, dem Kern bzw. der Peripherie gleichenden Zonen noch eine ganz schmale Randzone  $p_1$  mit abweichender Zusammensetzung, die jedoch nicht eingemessen werden konnte.  $j = s_2 = s_4$ ;  $p = s_1 = s_3$ . Die einzelnen Zonen unterscheiden sich ziemlich scharf voneinander; sie sind jedoch nicht überall gleich breit. An einer Stelle entspricht ihre Breite folgendem Verhältnis:  $j : s_1 : s_2 : s_3 : s_4 : p : p_1 = 14 : 1 : 6 : 8 : 4 : 2 : 1$ . Für die Gruppe  $p, s_1, s_2$  wurde auch die Doppelbrechung  $Ng-Np = 0,0090$  aus  $Nm-Np = 0,0043$  und  $2V$  bestimmt.

Korn 9. Das Korn ist an und für sich zonar gebaut, doch ist der Unterschied der einzelnen Zonen des sehr kleinen Kornes zu gering, um ihn ermitteln zu können. Darauf ist auch die bedeutende Abweichung der Projektionen des 3. Individuums von der Plagioklaskurve zurückzuführen.

Ad Schliff III. Korn 7. Auch dieses Korn besitzt eigentlich Schalenbau, doch ändert sich die Zusammensetzung ganz allmählich, so daß bei dem schmalen Lamellensystem die Bestimmung der Zonen erschwert ist. Es wurden die mittleren Partien eingemessen.

Korn 9. Eingemessen wurden die Mittelpartien, da am Rande die Lamellen zu schmal sind.

chungen ausgesetzt waren. Doch steht damit die wellenförmige Auslöschung im Kalifeldspat und Skapolith nicht im Einklang. — Es wäre noch erwähnenswert, daß der Doppelbrechungswert (0,0090) für die Zonen  $s_1, s_3, p$  im Korn 8/I mit der Zusammensetzung  $77\frac{1}{2}\%$  An nach Nikitins

Diagramm für die Doppelbrechung der Plagioklase [3, 97, Fig. 40] vollkommen übereinstimmt.

Man beobachtet somit in den Plagioklasen des Hartnerbruches ziemliche Schwankungen der Zusammensetzung — in den Grenzen von 48–93% An, welche sich auch im zonaren Aufbau der Körner geltend machen und mit der ungleichen Einwirkung des  $\text{CaO}$  der umgebenden Kalksteine auf sauerere Plagioklase der pegmatitischen Intrusion im Einklang stehen.

#### Schrifttum.

1. A. Kieslinger, Geologie und Petrographie der Koralpe. V. Sitzungsber. d. Ak. d. Wiss. Wien. math.-naturw. Kl. Abt. I. Bd 137, H. 1/2. 1928, 101–111.
2. H. Meixner, Karbonatskapolith von Schwanberg, Steiermark. (Im Druck.)
3. V. Nikitin, Die Fedorow-Methode. Bornträger 1936.
4. L. Dolar-Mantuani, Zur Charakteristik der Feldspäte des Syenites vom Gröba-Typus. Min. petr. Mitt. 41, 3/6 (1931) 272–307.
5. L. Dolar-Mantuani, Razmerje med tonaliti in apliti Pohorskega masiva. Geol. Anal. Balk. poluostr. 12/2 (1935) 1–165.
6. V. Nikitin, Korrekturen und Vervollständigungen der Diagramme zur Bestimmung der Feldspäte nach Feodorows-Methode. Min. petr. Mitt. 44, 2/3 (1933) 117–167.
7. Beljankin, Seconde édition du diagramme de réfraction des feldspats potassosodiques. Mém. de la Soc. Russ. 52, 211–213.
8. N. H. Winchell and A. N. Winchell, Elements of optical Mineralogy. Sec. edit. Part II, 1927.
9. H. Rosenbusch-O. Mügge, Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien. I. Bd. 2. Hälfte. 5. Aufl. 1925.
10. K. Chudoba, Über die Feldspäte der Einschlüsse im Basalt des Dächelsberges und über den »Sanidinanorthoklas« vom Drachenfels. Zb. Min. A. (1930) 145–153.
11. A. Engels, Zur chemischen Zusammensetzung der Sanidin-Anorthoklase vom Drachenfels, Siebengebirge. Zb. Min. A. (1936) 9–13.
12. Chudoba und W. Schilly, Der Einfluß der Kalifeldspatkomponente auf die Optik der Plagioklase. IV. Zb. Min. A. (1938) 97–109.

Ljubljana, Mineralogisches Institut der Universität.

Graz, Mineralogisches Institut der Universität. Dezember 1938.

Eingegangen den 27. Dezember 1938.



# Die Struktur von *Mn*-Leonit.

Von **Heinz Anspach**, Leipzig.  
Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie  
der Universität Leipzig Nr. 392.

## Inhaltsverzeichnis.

### A. Allgemeines

I. Übersicht der bisherigen Arbeiten . . . . .	39
II. Herstellung und kurze Beschreibung des untersuchten Salzes . . . . .	40

### B. Experimenteller Teil.

I. Ermittlung der Translationsgruppe . . . . .	41
II. Bestimmung der Raumgruppe . . . . .	42
III. Messung der Intensitäten und Bestimmung der <i>F</i> -Werte . . . . .	43

### C. Ermittlung der Struktur.

I. Methoden der Strukturbestimmung . . . . .	45
II. Bestimmung eines Strukturgerüsts mit <i>Mn</i> , <i>K</i> und <i>S</i> . . . . .	46
III. Gitterbeziehungen zu verwandten Typen:	
1. Beziehungen zu den Tuttonschen Salzen . . . . .	58
2. Beziehungen zu den wasserhaltigen Alaunen . . . . .	59
IV. Bestimmung der Lage der Sauerstoffatome . . . . .	60

### D. Die Struktur des Leonit.

I. Beschreibung der Struktur. Folgerungen . . . . .	72
II. Zusammenfassung . . . . .	76
Literaturverzeichnis . . . . .	77

## A. Allgemeines.

### I. Übersicht der bisherigen Arbeiten.

Die monoklin-prismatischen Doppelsulfat- und Doppelselenat-Tetrahydrate von der Zusammensetzung  $M_2IM^{II}(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  bzw.  $M_2IM^{II}(SeO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , wobei  $M^{II} = Mg, Mn, Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Fe$ ;  $M^I = K, Rb, Cs, (NH_4), Tl$  sein können, bilden die isomorphe »Leonit«-reihe. Davon sind bisher nur die Doppelsalze beobachtet worden, bei denen das einwertige Metall durch Kalium vertreten ist. Verschiedene Verfasser geben deshalb den Kristallen analog zu den Natriumdoppelsalzen auch die Bezeichnung »Kali-Astrakanite«.

Kristallographische Daten liegen nur von den Sulfaten mit  $M^{II} = Mg, Mn, Cd$  vor. Vom *Fe*-Leonit, der sich nach Angaben von Küster und Thiel (15) bei Wasserbadtemperatur aus wässriger Lösung der beiden einfachen Sulfate bildet, sind nur die Umwandlungspunkte in das Hexa- und Dihydrat bestimmt worden. Ein *Mg*-Selenat wurde von Meyer und Aulich (18) im Trockenschrank bei 40° nur durch Umwandlung aus dem Hexahydrat gefunden.

Natürliche Kristalle des *Mg*-Leonit kamen in den Salzlagerstätten von Leopoldshall<sup>1)</sup> vor und sind von Tenne (32) und Strandmark (31) analysiert und vermessen worden. Nach I. K. van der Heide (40) und van't Hoff (12) wachsen

1) Nach Auskunft der Grubendirektion ein einmaliger Fund.

gute Kristalle auch aus wässriger Lösung beider Komponenten bei einer Temperatur von über  $92^{\circ}$ .

Der *Mn*-Leonit ist am leichtesten herzustellen. Er kristallisiert bei Zimmertemperatur aus wässriger Lösung äquivalenter Mengen beider Sulfate bis zu mehreren Zentimetern groß. Kristallographische Winkelangaben und Analysen stammen von J. I. Pierre (23), Marignac (17), Scacchi (26) und Schabus (27). Alle Verfasser wählen eine Aufstellung der Kristalle mit einem Achsenverhältnis von  $a:b:c = 1,0324:1:1,2485$  und  $\beta = 95^{\circ}$ , während Rammelsberg (25) die Achsen  $a$  und  $c$  vertauscht und den spitzen Winkel  $\beta = 85^{\circ}$  vorschlägt. Auf dieses Achsensystem sind die Angaben der vorliegenden Arbeit bezogen, weil dadurch ein basis-flächenzentriertes Gitter definiert wird.

Große, durchsichtige Kristalle von *Cd*-Leonit erhielt Wyrouboff (34), indem er eine Lösung zwischen  $0^{\circ}$  und  $16^{\circ}$  verdunsten ließ. Die Kristalle zeigen in bezug auf das Achsenverhältnis eine deutliche Analogie zu den anderen Doppelsalzen der Reihe. Sie verwittern leicht an der Luft unter Abgabe von 2 Mol Wasser.

Im Anschluß an die Arbeiten von Cork (5) über die Alaune und von W. Hofmann (11) über die Tuttonschen Salze wurde die Bestimmung der Struktur des Leonit vorgenommen, weil hier eine besonders interessante Möglichkeit vorliegt, den Einfluß des Kristallwassers als strukturelles Bauelement zu studieren. Verfasser dieser Arbeit beschränkt sich auf eine röntgenographische Untersuchung des *Mn*-Leonit, von dem leicht gut ausgebildete Kristalle hergestellt werden können.

## II. Herstellung und kurze Beschreibung des untersuchten Salzes.

Schwach rötlich gefärbte Kristalle des untersuchten *Mn*-Leonit wurden bei Zimmertemperatur durch Verdunsten einer Lösung äquivalenter Mengen von  $K_2SO_4$  und  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$  erhalten. Ihre Identifizierung erfolgte durch goniometrische Vermessung, die eine gute Übereinstimmung mit den von Marignac ermittelten Werten ergab. Die nach der  $c$ -Achse gestreckten Exemplare zeigen einen tafeligen Habitus nach  $\{100\}$  und sind nur unvollkommen spaltbar sowohl nach  $\{100\}$  (Marignac) als auch nach  $\{001\}$  (Schabus). Verwachsungszwillinge nach  $\{100\}$  sind häufig zu beobachten.

Folgende Formen traten auf:  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{310\}$ ,  $\{201\}$ ,  $\{111\}$ .

Die Kristalle sind an der Luft gut beständig, jedoch in Wasser leicht löslich; beim Erhitzen an der Gasflamme zerspringen sie explosionsartig.

Das spezifische Gewicht wurde durch vier Messungen des Auftriebes besonders großer Präparate in Benzol von  $20^{\circ}$  bestimmt zu  $s_{20} = 2,313 \pm 0,003$ .

## B. Experimenteller Teil.

Die Untersuchung der Struktur des Leonit führte ich mit Hilfe der Drehkristallmethode durch. Schichtliniendiagramme (24) wurden mit

*Cu*-*K*-Strahlung zur Bestimmung der Elementarzelle hergestellt. Die Festlegung der Raumgruppe erfolgte durch Schwenkaufnahmen nach E. Schiebold (28), die bei Verwendung einer *Rh*-Antikathode eine große Anzahl von Reflexen zeigen. Schließlich wurden noch Weißenberg-Aufnahmen um die drei Zonenachsen für die Bestimmung der Atomlagen herangezogen.

### I. Ermittlung der Translationsgruppe.

Die Identitätsperioden bestimmte ich zunächst aus Schichtlinien-aufnahmen um die drei kristallographischen Achsen. Genauere Werte ergaben sich durch Vergleichsaufnahmen mit Kalkspat in einer Schieboldschen Schwenkapparatur aus den Netzebenenabständen. Diese Methode des Vergleichs mit einem Standard ist geeignet, durch die Unvollkommenheit der Apparatur bedingte Fehler zu eliminieren (11). Mit Hilfe des kristallographisch vermessenen Achsenwinkels wurden die gefundenen Netzebenenabstände auf die Achsenlängen  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  nach den Formeln:

$$a_0 = d_{100}/\sin \beta \quad c_0 = d_{001}/\sin \beta \quad b_0 = d_{010}$$

bestimmt; die Werte für die Dimensionen der Elementarzelle sind in Tab. I angeführt. Der Vollständigkeit halber sind die aus Schichtlinien-aufnahmen gefundenen Werte mit aufgenommen.

Tab. I. Dimensionen der Elementarzelle von *Mn*-Leonit.

	$a_0$	$b_0$	$c_0$	$T [110]$	$T [101]$	$T [011]$
Schichtlinienaufnahmen	11,35 Å	9,53 Å	9,91 Å	7,55	14,95	13,5 Å
Schwenkaufnahmen	11,986 Å	9,57 Å	9,95 Å	15,6	14,9	13,8 Å <sup>1)</sup>

Aus den ermittelten Werten folgt das Achsenverhältnis  $a_0:b_0:c_0 = 1,2524:1:1,0397$ , das mit dem kristallographischen gut übereinstimmt.

Die Identitätsperioden in Richtung der Flächendiagonalen des Elementarkörpers wurden durch weitere Schichtliniendiagramme festgelegt. Der Vergleich mit den aus den Haupttranslationen ( $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$ ) berechneten Werten zeigt, daß der Elementarkörper basis-(001)-zentriert ist. Dadurch erübrigten sich Aufnahmen um die Raumdiagonale, weil bei der gemessenen Haupttranslation  $T [001] = 9,95$  Å nicht gleichzeitig Basis- und Raumzentrierung vorliegen können.

Für die so vermessene Elementarzelle berechnet sich die Zahl der darin enthaltenen Moleküle aus dem spezifischen Gewicht  $s = 2,313$  und dem Molekulargewicht  $M = 397,33$  zu  $4,007 \sim 4$ .

1) Aus den  $a_0$ -,  $b_0$ -,  $c_0$ -Werten berechnet zum Vergleich mit den gemessenen Abständen.

## II. Bestimmung der Raumgruppe.

Für eine monokline, basiszentrierte Zelle kommen nur die Raumgruppen  $C_{2h}^3$  und  $C_{2h}^6$  in Frage. Von beiden erfordert  $C_{2h}^3$  die wenigsten Auslöschungen. Wie aus einer Gegenüberstellung der Auslöschungsgesetze hervorgeht, sind bei dieser Raumgruppe auch Indizes ( $h0l$ ) mit  $l$  beliebig zugelassen, im Gegensatz zu  $C_{2h}^6$ .

Indizes:	$C_{2h}^3$	$C_{2h}^6$
$(hkl)$	$h + k$ ungerade	$h + k$ ungerade
$(h0l)$	$h$ ungerade	$h + l$ ungerade
$(00l)$	—	$l$ ungerade
$(0k0)$	$k$ ungerade	$k$ ungerade

Auf Grund der beobachteten Reflexe mit  $l = \text{ungerade}$ , die in Schwenk- und Weißenbergaufnahmen mit  $Rh$ -K-Strahlung in erheblicher Anzahl zu finden sind, ist die Zugehörigkeit zur Raumgruppe  $C_{2h}^6$  ausgeschlossen. Der Leonit gehört demnach der Raumgruppe  $C_{2h}^3$  an.

Die Punktlagen dieser Raumgruppe, die in Tab. II veranschaulicht sind, werden durch die erzeugende Symmetrie ( $sd$ )' (Symbolisierung nach E. Schiebold) hergeleitet.

Die allgemeine Formel des Strukturfaktors lautet:

$$S_{hkl} = 8 \cos^2 2\pi \frac{h+k}{4} \cos 2\pi (hx + lz) \cos 2\pi ky,$$

woraus die oben erwähnten Auslöschungsgesetze hervorgehen.

Tab. II. Punktlagen der Raumgruppe  $C_{2h}^3$  1).

Zähligkeit:	Eigensymmetrie:	Lage:	Koordinaten:
2	$C_{2h}$	(a)	000; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$
		(b)	$0\frac{1}{2}0$ ; $\frac{1}{2}00$
		(c)	$00\frac{1}{2}$ ; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
		(d)	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ; $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$
4	$C_i$	(e)	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}0$ ; $\frac{1}{4}\frac{3}{4}0$ $\frac{3}{4}\frac{1}{4}0$ ; $\frac{1}{4}\frac{1}{4}0$ .
	$C_i$	(f)	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}$ ; $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{2}$ ; $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}$ ; $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}$ .
	$C_2$	(g)	$0y0$ ; $0\bar{y}0$ ; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}+y0$ ; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}-y0$ .
	$C_2$	(h)	$0y\frac{1}{2}$ ; $0\bar{y}\frac{1}{2}$ ; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}+y\frac{1}{2}$ ; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}-y\frac{1}{2}$ .
	$C_2$	(i)	$x0z$ ; $\bar{x}0\bar{z}$ ; $\frac{1}{2}+x\frac{1}{2}z$ ; $\frac{1}{2}-x\frac{1}{2}\bar{z}$ .
8	$C_1$	(j)	$xyz$ ; $x\bar{y}z$ ; $\bar{x}y\bar{z}$ ; $\bar{x}\bar{y}z$ ;
			$\frac{1}{2}+x\frac{1}{2}+yz$ ; $\frac{1}{2}+x\frac{1}{2}-yz$ ;
			$\frac{1}{2}-x\frac{1}{2}+y\bar{z}$ ; $\frac{1}{2}-x\frac{1}{2}-y\frac{1}{2}-z$ .

1) Nach E. Schiebold, »Nomenklatur der 230 Raumgruppen« (27).



### III. Messung der Intensitäten und Bestimmung der *F*-Werte.

Die Bestimmung der Intensitäten erfolgte auf photometrischem Wege durch Vergleich der Spektren an (*h*00) (*h* = 2, 4, 6, 8) mit Steinsalz (400). Ein gut ausgebildeter Leonitkristall wurde mit Steinsalz in einer Schieboldschen Schwenkkamera so an der Schneide justiert, daß die untersuchten Flächen parallel zueinander waren. Ihre Trennungslinie stellte ich in die Mitte des Primärstrahles ein und erhielt dadurch nahezu gleich

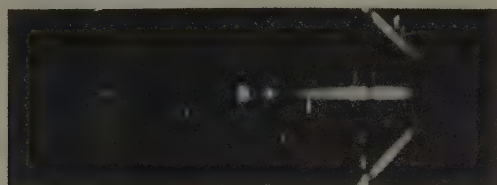


Fig. 1. Vergleichsaufnahme mit *Rh*-K-Strahlung von *Mn*-Leonit (*h*00)-Steinsalz.

große Spektren, die auf dem Röntgenfilm genau nebeneinanderliegen (Fig. 1 u. 2.) Die Photometrierung<sup>1)</sup> verlief längs der beiden Hauptspektren. Auf die gleiche Platte wurden noch die Photometerausschläge eines Schwärzungskeiles mit registriert, dessen Schwärzungsstufen mit *Rh*-K-

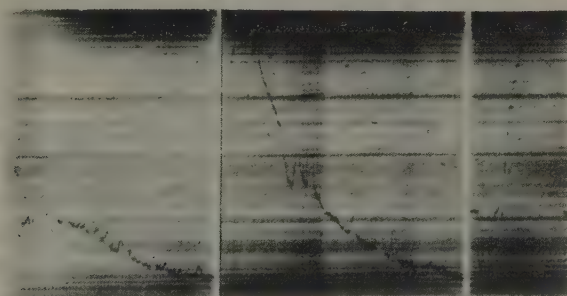


Fig. 2. Photometrischer Vergleich von *Mn*-Leonit (*h*00) mit Steinsalz

Strahlung auf Agfa-Laufemfilm unter den gleichen Bedingungen wie die Aufnahme hergestellt waren. Die Belichtungszeiten verhielten sich dabei wie ganze Zahlen, so daß die Schwärzungen der Linien gleich in Intensitätseinheiten angegeben werden konnten.

1) Die Photometrierung wurde im Laboratorium der Filmfabrik der I. G.-Farbenindustrie in Wolfen vorgenommen, wofür ich Herrn Prof. Dr. Eggert zu besonderem Dank verpflichtet bin.

Die Intensität eines Reflexes  $I_R$  ergibt sich aus der Intensität des höchsten Photometerausschlages  $I_A$ , vermindert um die Intensität des Untergrundes  $I_U$  an der gleichen Stelle. Aus der bekannten absoluten Intensität der Vergleichssubstanz (2), (3), (4) läßt sich ein Proportionalitätsfaktor  $f$  berechnen, mit dem die absoluten Intensitäten des Spektrums ( $h00$ ) der Tab. III durch Multiplikation folgen. Von einer Korrektur für schiefen Einfall des Röntgenstrahls nach Cox und Shaw (6) konnte bei den kleinen Glanzwinkeln abgesehen werden, desgleichen von einer Korrektur für die verschiedenen Abstände Schneide-Reflex (33).

Tab. III. Ermittlung der absoluten Intensitäten an ( $h00$ ) von *Mn*-Leonit.

Steinsalz:						<i>Mn</i> -Leonit:		
Index	$I_A - I_U$	$I_R$	$I_{abs} \cdot 10^6$	$f \cdot 10^6$	$I_A - I_U$	$I_R$	$I_{abs} \cdot 10^6$	$F_{h00}$
200	— <sup>1)</sup>				43—25	18	14	55
400	180—36	144	109	78	46—31	15	12	72
600	50—22	28	26	93	95—27	68	53	186
800	— <sup>2)</sup>				31—26	5	4	60

Durch Einsetzen in die Bragg'sche Formel (4):

$$\varrho_{hkl} = \frac{N^2 e^4 \lambda^3}{4 \mu m^3 c^4} \cdot \frac{(1 + \cos^2 2\alpha)}{\sin 2\alpha} \cdot F^2$$

ergaben sich aus den gemessenen Intensitäten die absoluten  $F$ -Werte der letzten Spalte von Tab. III. Der zur Berechnung notwendige lineare Absorptionskoeffizient wurde nach der Formel  $\mu = n/V \sum \mu_A$  zu 14,7 bestimmt, wobei für die atomaren Absorptionskoeffizienten  $\mu_A$  die von Bragg angegebenen Beträge (4) (für  $Rh$ -Strahlung mit 0,64 reduziert) eingesetzt sind.

Der Reflex (200) erschien in den Weißenbergaufnahmen mit  $Co$ - $K$ -Strahlung immer stärker als in den an einer  $Rh$ -Röhre hergestellten Schwenkaufnahmen. Die geringe Intensität im letzteren Falle wird bei den kleineren Glanzwinkeln ( $\alpha = 2^\circ 56'$  bei  $Rh$ - $K_\alpha$  gegenüber  $\alpha = 8^\circ 36'$  bei  $Co$ - $K_\alpha$ ) auf Extinktionseffekten beruhen. Das Verhältnis von  $F(400):F(600):F(800)$  blieb dagegen in allen Aufnahmen nahezu gleich. Als Standard für die Bestimmung der  $F$ -Werte benutzte ich daher nur diese Reflexe und nahm für (200) die Weißenbergaufnahme als gültig an.

Für die Bestimmung der  $F$ -Werte der übrigen Reflexe genügten relative Intensitätsmessungen, die ich durch Vergleich mit Schwärzungs-

1) Nicht mehr im vorliegenden Intensitätsbereich meßbar.

2) Nicht vermessen.

keilen vornahm. Die genau photometrierten Keile wurden mit einer rotierenden sensitometrischen Scheibe bei verschiedenen Belichtungszeiten hergestellt. Dabei waren die Aufnahmebedingungen wieder die gleichen wie bei den Röntgendiagrammen. Die Methode ist bereits eingehend von P. Kokkoros (16) beschrieben worden. Durch Division mit dem Faktor  $\frac{1 + \cos^2 2\alpha}{\sin 2\alpha}$  wurden relative Größen für  $F^2$  erhalten, die mit Hilfe der Standardreflexe auf absolute Beträge geeicht werden konnten.

Die für die Berechnung der  $F$ -Werte benötigten Atomformfaktoren ( $f$ ) sind den Tabellen von James und Brindley (14) entnommen.

### C. Ermittlung der Struktur.

#### I. Methoden der Strukturbestimmung.

Die gebräuchlichste Methode zur Bestimmung von Kristallstrukturen nach »trial and error«, die in einem Vergleich der berechneten mit den beobachteten  $F$ -Werten besteht, verlangt weitgehende Annahmen hinsichtlich der vorliegenden Kristallstruktur, ist also nicht voraussetzungsfrei. Die  $F_{hkl}$ -Werte, die für  $C_{2h}^3$  reelle Zahlen sind, können mit den  $f$ -Faktoren der Atome nur bei angenäherter Kenntnis der Atomlagen berechnet werden. Trotzdem hätte diese Methode bei der vorliegenden Struktur zum Ziele geführt, wenn wenigstens die Lage des zweiwertigen Metalls bekannt gewesen wäre. In der Elementarzelle sind aber vier Atome *Mn* unterzubringen, für die insgesamt elf Lagen, nämlich je zwei von *a* bis *d* oder eine der Lagen *e* bis *i*, in Betracht kamen. Es erschien daher zu weitgehend, die Koordinaten von *Mn* festzulegen. Aus den »Pseudoperioden« entsprechend  $T[101]/2$  und  $T[011]/2$ , die in den Schichtliniendiagrammen gedreht um  $T[101]$  und um  $T[011]$  beobachtet wurden, konnte zwar geschlossen werden, daß die *Mn*-Atome ein allseitig flächenzentriertes Gitter besetzen, wie das auch in den erwähnten Arbeiten von Cork (5) und Hofmann (11) der Fall ist; jedoch wäre es in vorliegendem Falle ebenso berechtigt gewesen, die Pseudoperiode dem einwertigen Metall zuzuschreiben.

Aus dem gleichen Grunde konnte eine Fourier-Analyse zunächst nicht angewendet werden, weil zur Berechnung der Elektronendichte  $\rho(xyz)$  in einem Kristall nach der Formel

$$\rho(xyz) = \sum_h \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_l F(hkl) \exp. 2\pi i (hx/a + ky/b + lz/c)$$

eine Kenntnis der Vorzeichen der  $F_{hkl}$  vorausgesetzt wird. Eine diesbezügliche Rechnung ergab, daß bei naheliegenden Annahmen über die

Struktur das Vorzeichen in den meisten Fällen jedoch nur ungewiß bestimmt werden konnte.

Von allen Methoden, die zur Bestimmung von Kristallstrukturen benutzt werden können, erfordert die Patterson-Analyse (20) die wenigsten Voraussetzungen über die Atomkoordinaten. Sie benutzt vielmehr unmittelbar die beobachteten  $F^2$ -Werte als Koeffizienten einer Fourierreihe:

$$A(uvw) = \sum_{-\infty}^{+\infty} h \sum_{-\infty}^{+\infty} k \sum_{-\infty}^{+\infty} l F^2(hkl) \exp. 2\pi i (hu/a + kv/b + lw/c).$$

Durch diese Reihe wird eine mittlere Gewichtsverteilung von Elektronen um irgendeinen Punkt im Kristall angegeben, wenn man die Atome in den Gitterpunkten als ruhend annimmt. Die Maxima dieser Verteilung, die flacher sind als die der  $F$ -Reihen, treten an Stellen auf, die in Größe und Richtung den Entfernungen (Atomvektoren) zwischen den Atomen im Kristall entsprechen.

Unter Berücksichtigung der Wärmebewegung der Atome gilt eine weitere Fourierreihe, die in der Verteilung zu wesentlich schärferen Konturen führt. Diese kann im Falle eines Kristalls komplexer Zusammensetzung nur näherungsweise aufgestellt werden, wenn der Temperaturfaktor unbekannt ist. Für experimentelle Zwecke setzt man mit hinreichender Genauigkeit  $F^2/\bar{f}^2$  als Koeffizienten ein. Dabei hat  $\bar{f}$  die Bedeutung eines  $f$ -Faktors für 1 Elektron und wird aus dem Quotienten der Summe der Streuamplituden der Atome  $f_r$  durch die Zahl der Elektronen im Kristall  $Z_r$  gebildet:

$$\bar{f} = \frac{\sum_1^N r f_r}{\sum_1^N r Z_r},$$

die  $\Sigma$  genommen über alle Elektronen im Kristall.

Durch die letzte Reihe werden Atomvektoren mit besserer Genauigkeit wiedergegeben. Im Falle einer komplexen Struktur ist aber eine Deutung der Verteilung infolge der viel zahlreicher auftretenden Maxima erheblich erschwert. Es wird daher oft ratsam erscheinen, von einer schärferen Ausbildung der Konturen durch Anwendung der zweiten Formel abzusehen.

## II. Bestimmung eines Strukturgerüsts mit $Mn$ , $K$ und $S$ .

Der erste Überblick über die Struktur sollte nach dem Vorangegangenen unmittelbar aus den beobachteten  $F^2$  gewonnen werden. Das Ergebnis der Patterson-Projektionen nach den drei Ebenen (100), (010), (001), die mit relativen  $F^2$ -Werten ohne Einführung eines Temperaturfaktors vorgenommen wurden, ist in den Figuren 3 bis 5 durch



Höhenlinien dargestellt (kotierte Projektion). Die gefundenen Maxima der Verteilung in  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ;  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ;  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  in allen drei Projektionen deuten an, daß einige Atome ein allseitig flächenzentriertes Gitter bilden. In der Projektion  $//[001]$ , die zur Erklärung am besten geeignet ist, weil keine Überlagerungen der Atome vorkommen, liegen in diesen Punkten auch die höchsten Werte

der Gewichtsverteilung der Elektronen. Diese müssen den Abständen *Mn-Mn* zugesprochen werden<sup>1)</sup>. Die Höhen in  $2\pi x, 2\pi y = 67,5^\circ$ ;  $0^\circ$  bzw. in  $112,5^\circ$ ;  $0^\circ$  und in  $2\pi x, 2\pi y = 60^\circ, 90^\circ$  bzw.  $120^\circ, 90^\circ$  sind so abgestuft, daß sie durch Atomabstände *Mn-K* und *Mn-S* gut erklärt werden. Ferner müßten bei der großen Zahl von Sauerstoffatomen, die im Gitter unterzubringen sind, wenigstens noch Maxima entsprechend *Mn-O* auftreten. Hier wäre eine unregelmäßige Verteilung zu erwarten, die aber in der Projektion auf (001) nicht festzustellen ist. Es wird angenommen, daß die größten beobachteten Maxima nur durch Vektoren *Mn-Mn*, *Mn-K* und *Mn-S* hervorgerufen werden.

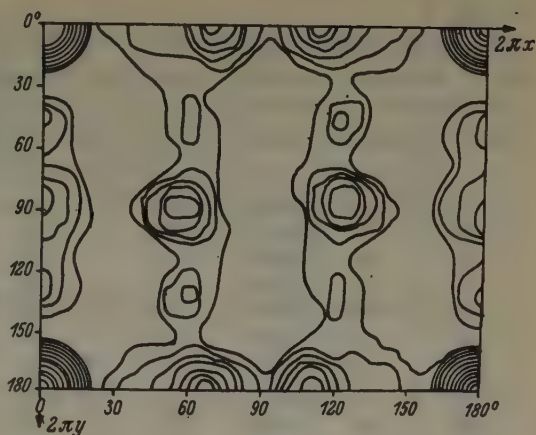


Fig. 3. Patterson-Analyse in der Projektion auf (001).

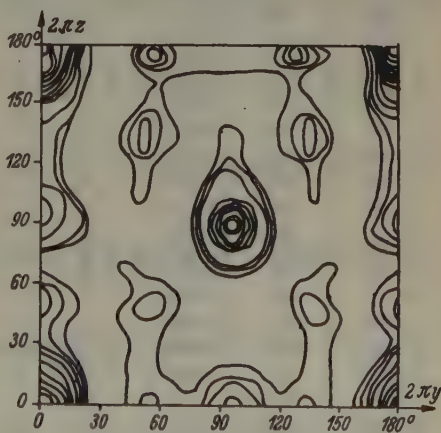


Fig. 4. Patterson-Analyse in der Projektion auf (100).

1) Falls nämlich das Gitter der *Mn*-Atome durch Kalium- oder Schwefelatome zentriert wäre, müßten noch andere Maxima mit größeren Höhen entsprechend *Mn-Mn* erwartet werden; denn es erscheint unwahrscheinlich, daß mehrere Atome mit weniger Elektronen gleichzeitig ein allseitig flächenzentriertes Gitter bilden.

Zu Fig. 3

Berechnung der relativen  $F_{hko}^2$ - und  $F_{hko}$ -Werte für Patterson- und Fourier-Analysen aus den beobachteten Intensitäten.

Indizes	Glanz.	$\sin \alpha$	Beobacht. rel. Intens.	$A = \frac{1 + \cos^2 2\alpha}{\sin 2\alpha}$	$\frac{I}{A} \cdot 3 \sim F^2$	$\sqrt{\frac{I}{A} \cdot 3} \cdot 10 \sim F$
200	9,5	0,165	41	5,8	21,2	46
020	11,0	0,19	94	5,0	56,5	75
220	14,5	0,250	6	3,7	4,8	22
310	16,0	0,280	3	3,2	2,7	16,5
400	18,0	0,309	18,5	2,8	20,0	45
130	18,0	0,315	34	2,8	46,3	68
420	21,5	0,370	18,5	2,3	24,0	49
330	22,0	0,375	2	2,2	2,7	16,5
040	23	0,390	200	2,15	279	167
510	24	0,340	2	2,1	2,85	16,9
240	24	0,425	6	1,9	9,6	31
530	26	0,435	3	1,5	6	24,6
600	27,5	0,470	200	1,6	375	194
440	30,0	0,500	12	1,5	24	49
350	32,5	0,535	6	1,3	13,8	37,2
620	34	0,560	4	1,5	7,8	28
060	35	0,575	43	1,2	108	104
640	36,5	0,600	14	1,1	38	61,6
260	36,5	0,600	4	1,1	10,8	32,9
800	37,5	0,610	13,5	1,1	36,3	60,2
460	41	0,655	38	1,05	108	104
820	43	0,680	3	1,05	8,7	295
910	44,5	0,705	3	1,0	9	30
370	45	0,710	4	1,0	12	34,6
840	48	0,740	3	1,0	9	30
1000	48,5	0,750	12	1,0	40,5	63,5
080	49,5	0,765	60	1,0	180,0	134
280	51	0,780	14	1,1	38	61,6
1020	52	0,790	25	1,1	68	82,5
480	55	0,825	5	1,2	12,6	35,4
950	56	0,830	3	1,25	7,2	26,8
1040	59	0,860	18,5	1,4	40	63,2
680	62,5	0,890	41	1,7	72	85
390	62,5	0,890	14,5	1,7	25,5	50,5
1200	64	0,900	14	1,8	23,4	48,0
1400	75	0,970	14	1,8	30	54,8

Mit Hilfe der beobachteten Pseudoperioden  $T [101]/2$  und  $T [011]/2$  in den Schichtliniendiagrammen, die bereits auf eine Zentrierung hindeuten, konnten nunmehr die 4 *Mn*-Atome in den Lagen *a* und *d* festgelegt werden, wodurch ein allseitig flächenzentriertes Gitter erhalten

Patterson-Analyse in der Projektion auf (001).

Zu Fig. 3.

$2\pi y$	$2\pi x$	0	7,5	15	22,5	30	37,5	45	52,5	60	67,5	75	82,5	90
0		204	175	118	84	84	93	92	96	114	133	126	99	83
7,5		178	152	104	77	81	91	91	94	110	123	116	91	76
15		119	105	75	63	73	85	88	90	88	103	94	74	62
22,5		76	68	55	52	62	75	82	87	89	85	63	59	51
30		69	64	55	51	54	61	76	86	86	76	62	52	47
37,5		87	81	67	56	52	59	73	87	90	79	63	51	48
45		100	93	77	61	53	57	72	89	94	83	66	56	53
52,5		97	91	76	61	53	56	69	84	90	83	71	63	61
60		92	83	68	57	54	56	64	74	81	80	75	71	69
67,5		89	82	69	59	55	57	64	74	80	80	77	75	75
75		99	93	79	66	60	64	77	89	93	86	77	72	71
82,5		111	105	90	74	67	75	96	114	116	99	77	65	62
90		115	109	94	78	71	82	106	129	129	107	79	62	57
97,5		109	103	90	76	69	78	100	120	123	105	81	66	62
105		104	94	82	71	64	68	81	97	102	93	80	73	71
112,5		95	90	78	67	60	60	67	78	85	83	78	75	75
120		99	93	79	66	59	59	65	76	84	82	75	70	69
127,5		104	98	83	67	58	60	73	89	94	86	72	63	61
135		102	96	80	64	57	61	78	95	100	89	70	53	53
142,5		88	82	69	58	55	62	76	91	94	82	65	52	48
150		72	67	58	53	55	62	73	82	83	72	58	49	47
157,5		78	71	57	53	61	69	75	79	81	76	65	54	51
165		114	100	79	61	69	80	83	86	95	99	88	70	62
172,5		160	137	95	72	77	88	91	97	115	127	116	90	76
180		180	155	105	76	80	90	94	104	125	140	128	98	83

Zu Fig. 4

Berechnung der relativen  $F_{0kl}^2$ - und  $F_{0kl}$ -Werte für Patterson- und Fourier-Analysen aus den beobachteten Intensitäten.

Indizes	Glanzw.	$\sin \alpha$	Beobacht. rel. Intens.	$A = \frac{1 + \cos^2 2\alpha}{\sin 2\alpha}$	$\frac{I}{A} \cdot 4 \sim F^2$	$\sqrt{\frac{I}{A}} \cdot 4 \cdot 10 \sim F$
001	5	0,09	0	11,8	0	0
002	10,5	0,183	60	5,3	45,2	67
020	10,7	0,188	66	5,1	51,8	72
021	11,8	0,205	0	4,7	0	0
022	15,1	0,260	120	3,5	137	117
003	15,6	0,270	10	3,4	11,6	34
023	19,3	0,330	9	2,6	14,0	37
004	21,1	0,360	105	2,3	184	136
040	21,1	0,372	170	2,3	296	172
041	23,0	0,390	6	2,1	11,6	34
024	24,2	0,410	0	2,0	0	0
042	24,9	0,420	14	1,9	29,6	54
005	27,5	0,460	0	1,6	0	0
043	27,5	0,460	0	1,7	0	0
025	29,4	0,490	2	1,5	5,2	23
044	31,3	0,520	100	1,4	286	169
006	33,4	0,550	10	1,2	33,6	58
060	34,1	0,560	60	1,25	192	139
061	34,7	0,570	1	1,2	3	17
026	35,5	0,580	28	1,2	93,2	97
045	36,1	0,590	0	1,2	0	0
062	36,1	0,590	80	1,15	278	167
063	38,3	0,620	0	1,05	0	0
007	39,8	0,640	18	1,1	65,6	81
046	41,3	0,660	0	1,0	0	0
027	44,5	0,670	12	1,0	48	69
064	44,5	0,670	0	1,0	0	0
065	46,0	0,720	3	1,0	12	35
008	47,7	0,740	48	1,0	192	139
047	47,7	0,740	6	1,0	24	49
080	48,6	0,750	100	1,0	400	200
081	48,6	0,750	2	1,0	8	28
028	49,5	0,760	4	1,0	16	40
082	50,4	0,770	14	1,5	37,2	61
066	51,3	0,780	26	1,1	94,4	97
083	52,2	0,790	2	1,1	7,28	27
009	56,1	0,830	0	1,3	0	0
048	56,1	0,830	20	1,3	61,6	78
084	56,1	0,830	28	1,3	86,4	93
029	58,2	0,850	5	1,3	15,2	39



(Fortsetzung der Tabelle von Seite 50.)

Indizes	Glanz.	$\sin \alpha$	Beobacht. rel. Intens.	$A = \frac{1 + \cos^2 2\alpha}{\sin 2\alpha}$	$\frac{I}{A} \cdot 4 \sim F^2$	$\sqrt{\frac{I}{A}} \cdot 4 \cdot 10 \sim F$
067	58,2	0,850	14	1,4	40	63
049	65,5	0,910	8	2,0	16	40
0040	67,0	0,920	0	2,1	0	0
085	67,0	0,920	4	2,1	7,6	28
0400	67,0	0,920	16	2,1	30,4	55
0401	68,5	0,930	0	2,3	0	0
0402	71,8	0,950	42	2,8	60	78

wird. Dadurch werden die starken Maxima der Patterson-Analysen in  $2\pi x$ ,  $2\pi y$ ,  $2\pi z = 112,5^\circ$ ;  $0^\circ$ ;  $37,5^\circ$  und in  $127,5^\circ$ ;  $0^\circ$ ;  $135^\circ$  mit Vektoren *Mn-K* und die Maxima in  $60^\circ$ ;  $90^\circ$ ;  $90^\circ$ ; mit Vektoren *Mn-S* identisch. Nachdem die *Mn*-Atome in  $000$ ;  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ ;  $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ ;  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  festgelegt sind, werden damit auch die relativen Positionen der *K*- und *S*-Atome gegeben.

Die starken Maxima und scharfen Konturen in  $2\pi x$ ,  $2\pi z = 60^\circ$ ;  $90^\circ$  der Verteilung auf (010) und in  $2\pi y$ ,  $2\pi z = 90^\circ$ ;  $90^\circ$  der Verteilung auf (100) entstehen durch jeweils zwei übereinanderliegende Schwefelatome. Beide Projektionen werden durch diese Überlagerung in der Weise beeinflusst, daß noch mehr Maxima durch Vektoren  $2S-2S$ ,  $2S-0$  usw. vorkommen.

Für einen ersten Überblick über die Struktur genügen die Lagen von *Mn*, *K*, *S*, deren vorläufige Atomkoordinaten in Tab. IV angegeben sind.

Das so ermittelte Strukturgerüst wird in der Projektion auf (010) in Fig. 6 wiedergegeben. Die *Mn*-Atome ( $Mn_1$ ,  $Mn'_1$ ;  $Mn_2$ ,  $Mn'_2$ ), die ein allseitig flächenzentriertes Gitter besetzen, sind in der Symmetrieebene (010) von je 4 *K*-Atomen ( $K_1$ ,  $K'_1$ ;  $K_2$ ,  $K'_2$ ) in Form eines nahezu rechtwinkligen Parallelogramms umgeben. In etwa der gleichen Ent-

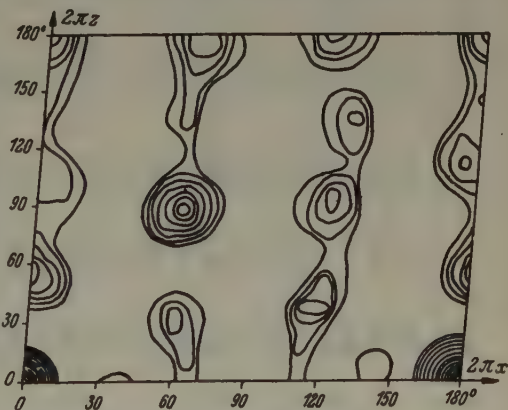


Fig. 5. Patterson-Analyse in der Projektion auf (010).

Zu Fig. 4 Patterson-Analyse in der Projektion auf (100).

$2\pi y$	$2\pi z$	0	7,5	15	22,5	30	37,5	45	52,5	60	67,5	75	82,5	90°
0		379	328	218	127	105	136	169	175	166	161	169	183	189
7,5		348	304	200	120	104	141	168	168	162	156	164	177	183
15		274	238	162	107	105	139	165	166	152	146	152	164	169
22,5		203	180	131	102	113	144	164	160	146	139	144	153	157
30		170	156	127	114	128	152	165	160	148	142	144	149	152
37,5		173	163	144	135	161	168	168	166	158	152	150	150	149
45		184	176	121	150	162	163	171	172	167	159	151	147	142
52,5		180	174	160	150	150	159	169	173	167	157	146	139	137
60		164	160	150	142	142	152	162	164	156	145	140	142	144
67,5		152	149	141	136	138	164	153	143	138	164	146	165	175
75		157	154	147	140	141	147	147	137	125	131	164	207	227
82,5		177	172	161	152	149	151	147	142	120	135	186	248	276
90		194	187	172	158	153	156	152	135	122	139	196	265	296
97,5		197	189	169	153	149	156	157	142	125	136	186	248	276
105		188	178	157	141	142	155	161	147	128	128	161	209	231
112,5		175	166	146	133	138	156	166	155	132	122	139	171	187
120		178	168	146	131	135	153	164	157	137	126	135	157	168
127,5		170	161	142	135	146	168	181	173	152	136	136	146	152
135		172	162	143	135	148	172	185	178	160	146	143	149	152
142,5		179	166	140	129	141	166	180	176	161	149	145	147	148
150		196	178	142	120	129	153	169	168	157	147	143	142	142.
157,5		227	203	152	117	117	139	158	161	154	149	146	144	143
165		267	237	172	121	112	133	153	160	159	158	158	156	155
172,5		302	267	191	129	113	131	153	163	166	169	173	173	173
180		276	245	179	133	134	166	193	200	190	175	159	146	140

Zu Fig. 5.

Berechnung der relativen  $F_{hol}^2$ - und  $F_{hol}$ -Werte für Patterson- und Fourier-Analysen aus den beobachteten Intensitäten.

Indizes	Glanzw.	$\sin \alpha$	Beobacht. rel. Intens.	$A = \frac{1 + \cos^2 2\alpha}{\sin 2\alpha}$	$\frac{I}{A} \cdot 1,15 \sim F^2$	$\sqrt{\frac{I}{A} \cdot 1,15} \sim F$
001	5	0,09	0	11,9	0	0
200	8,5	0,15	100	6,4	21,4	46,3
20—1	9,8	0,17	22	5,6	4,5	21,0
201	10,5	0,18	6	5,4	12,6	36,0
002	10,5	0,18	53	5,2	15,2	39,0
20—2	12,8	0,22	sehr schwach	4,3	.	.
202	14,0	0,24	0	3,8	0	0
003	15,6	0,27	18,5	3,4	6,2	25,0
20—3	17,5	0,30	20	2,9	7,9	28
400	17,5	0,30	48	2,9	20,9	45,7
40—1	17,5	0,30	41	2,9	16,1	40
203	18,7	0,32	53	2,7	22,4	48
401	18,7	0,32	30	2,7	12,7	36
40—2	20,0	0,34	66	2,5	30,2	55
402	21,2	0,36	2	2,35	0,97	10
004	21,2	0,36	160	2,3	105	103
20—4	22,3	0,38	.	2,2	.	.
40—3	23	0,39	41	2,2	21,2	46
204	23,5	0,40	0	2	0	0
403	25	0,42	6	1,9	3,7	19
005	26,8	0,45	0	1,7	0	0
40—4	26,8	0,45	14	1,7	9,4	31
60—1	26,8	0,45	.	1,7	.	.
600	26,8	0,45	424	1,7	375,0	194
601	27,5	0,46	5	1,65	3,4	18
20—5	28,0	0,47	85	1,6	60,5	78
60—2	28,0	0,47	10	1,6	7,1	27
205	29,5	0,49	0	1,5	0	0
404	29,5	0,49	13	1,5	10,0	32
602	30,0	0,50	0	1,5	0	0
60—3	30,0	0,50	.	1,5	.	.
40—5	31,3	0,52	0	1,4	0	0
006	32,0	0,53	12	1,3	13,3	37
603	32,7	0,54	0	1,3	0	0
20—6	33,5	0,55	90	1,25	82,2	91
60—4	33,5	0,55	9	1,3	7,9	28
405	34,7	0,57	0	1,2	0	0
206	35,5	0,58	90	1,15	89,2	95
40—6	37,0	0,60	24	1,1	25	50
604	37,0	0,60	14	1,1	14,5	38
80—1	37,0	0,60	14	1,1	14,5	38

Zu Fig. 5. (Fortsetzung der Tabelle von Seite 53.)

Indizes	Glanz.	$\sin \alpha$	Beobacht. rel. Intens.	$A = \frac{1 + \cos^2 2\alpha}{\sin 2\alpha} \frac{I}{A}$	$1,45 \sim F^2$	$\sqrt{\frac{I}{A} \cdot 1,45} \sim F$
800	37,0	0,60	24	1,1	24,9	50
801	37,7	0,61	0	1,1	0	0
80—2	37,7	0,61	24	1,1	24,9	50
60—5	37,7	0,61	0	1,1	0	0
007	39,0	0,63	20	1,1	20,8	46
20—7	39,8	0,64	20	1,1	20,8	46
406	39,8	0,64	28	1,1	29,0	54
80—3	39,8	0,64	12	1,1	12,5	35
802	39,8	0,64	2	1,1	2,06	14
207	41,3	0,66	69	1,05	75,5	87
60—6	42,0	0,67	9	1,0	10,3	32
605	42	0,67	.	1	.	.
80—4	42	0,67	8	1	9,2	30
803	42,9	0,68	2	1	2,3	15
40—7	42,9	0,68	12	1,	13,7	37
008	46	0,72	60	1,	68,5	83
20—8	46	0,72	4	1,	4,6	21
407	46	0,72	53	1	60	78
80—5	46	0,72	48	1	55	74
804	46	0,72	0	1	0	0
606	46,9	0,73	0	1	0	0
208	48,5	0,75	.	1	.	.
60—7	48,5	0,75	16	1	18,3	43
100—1	48,5	0,75	20	1	22,9	48
1000	48,5	0,75	14	1	16	40
40—8	49,5	0,76	6	1	6,5	26
100—2	49,5	0,76	73	1	83,5	92
1001	49,5	0,76	34	1	39,0	63
80—6	50,5	0,77	15	1,05	16,3	40
805	51,2	0,78	14	1,1	14,5	38
100—3	51,2	0,78	3	1,1	3,1	18
1002	52,2	0,79	30	1,1	31,0	56
408	53,0	0,80	.	1,1	.	.
607	53,0	0,80	6	1,1	6,3	25
100—4	54,0	0,81	36	1,2	34,3	59
009	54,0	0,81	.	1,2	.	.
20—9	55,1	0,82	10	1,2	9,5	31
60—8	55,1	0,82	36	1,2	34,3	59
1003	55,1	0,82	3	1,2	2,9	17
80—7	56,0	0,83	6	1,3	5,3	23
209	57,0	0,84	6	1,3	5,3	23
806	57,0	0,84	10	1,3	8,8	30
100—5	57,0	0,84	24	1,3	21,2	46
40—9	58,2	0,85	3	1,4	2,4	16



(Fortsetzung der Tabelle von Seite 54.)

Indizes	Glanz w.	$\sin \alpha$	Beobacht. rel. Intens.	$A = \frac{1 + \cos^2 2\alpha}{\sin 2\alpha} \frac{I}{A} \cdot 1,15 \sim F^2$	$\sqrt{\frac{I}{A} \cdot 1,15} \sim F$	
1004	59,3	0,86	30	1,4	24,5	50
608	61,5	0,88	14	1,6	10,0	32
409	62,9	0,89	0	1,65	0	0
100—6	62,9	0,89	15	1,7	10	32
20—10	64,0	0,90	20	1,8	12,7	36
60—9	64,0	0,90	3	1,8	1,9	14
80—8	64,0	0,90	4	1,8	2,5	16
120—2	64,0	0,90	9	1,8	5,7	24
120—1	64,0	0,90	9	1,8	5,7	24
1200	64,0	0,90	19	1,8	12,7	35,6

fernung wird von je 4 Schwefelatomen ( $S_1, S_2, S_3, S_4$ ) ein Quadrat gebildet, das zur  $a$ -Achse um etwa  $45^\circ$  im spitzen  $\beta$ -Winkel geneigt ist. Die Entfernungen der erwähnten Atome betragen:  $Mn_1-K = 3,75 \text{ \AA}$  und  $4,56 \text{ \AA}$ ;  $Mn_2-K = 3,96$  und  $4,82 \text{ \AA}$ ;  $Mn-S = 4,00 \text{ \AA}$ . Je 2  $K$ -Atome der nächstfolgenden Ebenen sind von  $Mn$  bereits um  $Mn_1-K = 5,37 \text{ \AA}$  und  $Mn_2-K = 5,34 \text{ \AA}$  entfernt.

Tab. IV. Vorläufige Koordinaten aus der Patterson-Analyse.

	$2\pi x$	$2\pi y$	$2\pi z$
$2 Mn_1$	$0^\circ$	$0^\circ$	$0^\circ$
$2 Mn_2$	$180^\circ$	$0^\circ$	$180^\circ$
$4 K_1$	$65^\circ$	$0^\circ$	$225^\circ$
$4 K_2$	$110^\circ$	$0^\circ$	$37,5^\circ$
$8 S$	$60^\circ$	$90^\circ$	$90^\circ$

Je 2  $K$ -Atome der Symmetrieebene // (010) durch (000) bilden mit je 2  $K$ -Atomen der Symmetrieebene // (010) durch  $(0\frac{1}{2}0)$  ein Tetraid, in dessen Basisfläche ein Schwefelatom mit geringer Abweichung liegt. Die Entfernungen des Schwefels von den Ecken des Tetraids sind:  $K-S = 3,24; 4,20; 3,35; 4,04 \text{ \AA}$ . Die Tetraide setzen sich im Kristallgitter fort unter Umgehung der Hohlräume, von denen  $Mn$  umgeben ist, wobei sie in Richtung [001] die zwischen den Symmetrieebenen liegenden Kanten gemeinsam haben.

Da die Hauptbindungskräfte im Kristall vom Schwefel über den Sauerstoff wahrscheinlich zum ein- und zweiwertigen Metall zwischen den Symmetrieebenen verlaufen, ist dadurch grundsätzlich auch die unvollkommene Spaltbarkeit nach  $\{100\}$  und  $\{001\}$  erklärt.

Patterson-Analyse in der Projektion auf (010).

Zu Fig. 5	$2\pi z$	$2\pi x$	0	7,5	15	22,5	30	37,5	45	52,5	60	67,5	75	82,5	$90^\circ$
0	277		277	220	113	57	72	97	92	81	94	109	92	50	27
7,5	242		242	199	103	47	58	83	86	84	99	113	94	53	32
15	163		163	139	71	31	41	66	79	88	107	115	96	60	43
22,5	93		93	90	52	28	34	55	76	96	111	109	86	57	45
30	69		69	71	50	29	26	41	72	106	123	114	85	58	50
37,5	84		84	83	65	47	33	48	78	109	121	105	79	59	53
45	127		127	122	95	60	39	44	70	98	106	90	65	46	40
52,5	141		141	130	92	50	39	36	63	88	94	82	64	52	44
60	144		144	128	89	50	30	37	58	76	81	70	53	38	29
67,5	121		121	106	71	39	30	44	69	89	92	78	59	43	36
75	110		110	99	70	45	40	59	91	114	116	96	69	49	43
82,5	106		106	101	79	57	51	70	109	142	147	123	87	62	58
90	109		109	108	93	69	54	68	108	149	163	138	100	72	70
97,5	115		115	115	103	77	51	54	91	137	154	132	95	71	67
105	121		121	115	103	75	43	35	67	110	127	107	74	53	50
112,5	122		122	111	94	65	36	26	53	91	103	84	51	32	32
120	110		110	91	73	46	30	26	55	91	100	84	50	35	36
127,5	107		107	95	73	52	38	42	67	97	103	79	47	31	32
135	110		110	89	67	49	41	50	77	107	114	92	60	42	45
142,5	121		121	103	77	58	50	56	78	104	110	89	57	38	39
150	114		114	97	69	50	43	51	72	99	113	99	68	47	46
157,5	114		114	94	62	41	38	48	70	104	119	111	81	55	51
165	129		129	107	71	45	41	54	80	109	127	117	85	57	51
172,5	144		144	119	77	53	55	69	88	113	135	133	100	61	45
180	158		158	130	88	62	62	76	94	117	136	138	105	64	44

(Fortsetzung der Tabelle von Seite 56.)

$2\pi z$	$2\pi x$	97,5	105	112,5	120	127,5	135	142,5	150	157,5	165	172,5
0		50	92	109	94	81	92	97	72	57	113	220
7,5		53	92	108	97	81	92	100	74	50	90	185
15		61	97	113	97	78	82	87	64	34	49	115
22,5		63	97	116	108	81	68	66	49	28	28	64
30		65	96	120	117	90	64	52	43	29	26	45
37,5		69	108	131	135	100	56	31	27	34	45	64
45		49	79	126	129	104	62	34	34	53	79	108
52,5		48	68	101	120	108	74	45	37	53	84	121
60		32	51	81	106	101	82	61	52	63	91	125
67,5		40	57	82	101	106	89	70	54	55	76	106
75		51	71	94	110	108	92	68	51	51	70	96
82,5		70	92	115	127	118	90	58	40	45	67	92
90		87	105	128	139	122	85	48	32	46	73	97
97,5		77	96	119	137	116	73	38	31	56	88	108
105		57	72	95	113	105	71	40	41	73	108	122
112,5		37	51	77	99	101	74	45	51	84	121	133
120		42	55	83	104	110	82	49	47	72	112	123
127,5		41	54	80	128	116	91	55	42	66	104	124
135		56	68	91	116	121	94	51	26	41	80	110
142,5		49	64	85	104	110	89	50	25	36	75	112
150		58	73	88	98	98	79	47	23	30	64	101
157,5		66	85	97	99	97	87	53	32	35	64	101
165		67	89	104	107	99	84	63	47	51	82	117
172,5		64	100	126	126	110	91	73	59	61	90	129
180		64	106	138	136	107	94	76	67	62	88	130

Die — unter Berücksichtigung der Ionenradien — analog der Struktur der Tutttonschen Salze gefundenen Hohlräume um  $Mn$ , wie auch die engen Abstände  $S-K$  berechtigen auch beim Leonit zu der Annahme, daß

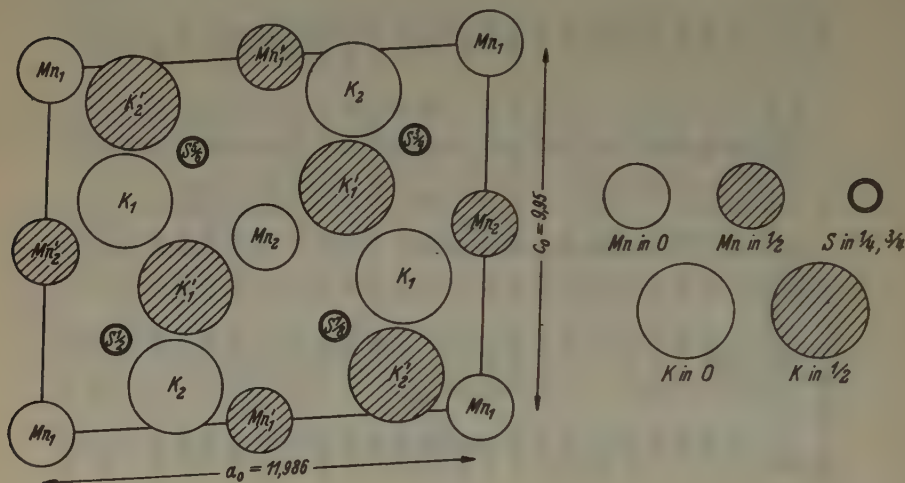


Fig. 6.

Strukturgerüst des  $Mn$ -Leonit mit  $Mn$ -,  $K$ - und  $S$ -Atomen in der Projektion auf (010).

die 4 Moleküle Kristallwasser, die zu einem  $Mn$ -Atom gehören, vollständig an dieses in erster Sphäre angelagert sind. Sie müssen wegen der Symmetrie  $C_{2h}$  der Punktlage von  $Mn$  in einer Ebene angeordnet sein.

### III. Gitterbeziehungen zu verwandten Typen.

#### 1. Beziehungen zu den Tutttonschen Salzen.

Wenn man die Elementarzelle des Leonit mit einer zweifach primitiven, monoklinen Zelle der Tutttonschen Salze (11) mit den Grundvektoren  $a'_0 = -a_0 = 9,28 \text{ \AA}$ ,  $b'_0 = -b_0 = 12,57 \text{ \AA}$ ,  $c'_0 = a_0 + 2c_0 = 13,12 \text{ \AA}$  vergleicht, so ist eine Ähnlichkeit beider Strukturen unverkennbar (Fig. 7).

Hier wie dort bildet das zweiwertige Metall in bezug auf die zweifach primitive Zelle der Tutttonschen Salze ein allseitig flächenzentriertes Gitter. Die Umgebung des zweiwertigen Metalls mit verzerrten  $MI$ -Oktaedern ist auch in der Struktur des Leonit zu erkennen. Ergänzt man hier nämlich ein Parallelogramm von  $K$ -Atomen entgegen der Symmetrie  $C_{2h}$  von  $Mn$  durch je ein Atom der nächstfolgenden Ebenen zu einem verzerrten Oktaeder, entsprechend einer Symmetrie  $C_i$  von  $Mn$ ,



dann zeigt die Projektion auf (100) eine überraschende Ähnlichkeit mit den Punktlagen des ein- und zweiwertigen Metalles der Struktur der Tutttonschen Salze in der Projektion auf (010). Die Übereinstimmung tritt noch deutlicher hervor, wenn man deren schiefen Winkel rechtwinklig zeichnet, was angenähert einer einfachen Schiebung (Gleitebene (001), Gleitrichtung  $[-100]$ ) entspricht.

In der Struktur des Leonit bilden die Schwefelatome ein Quadrat um  $M^{II}$ , das sich im Gegensatz zu den Tutttonschen Salzen nicht zu einem Oktaeder ergänzen läßt. Das einwertige Metall umgibt den Schwefel

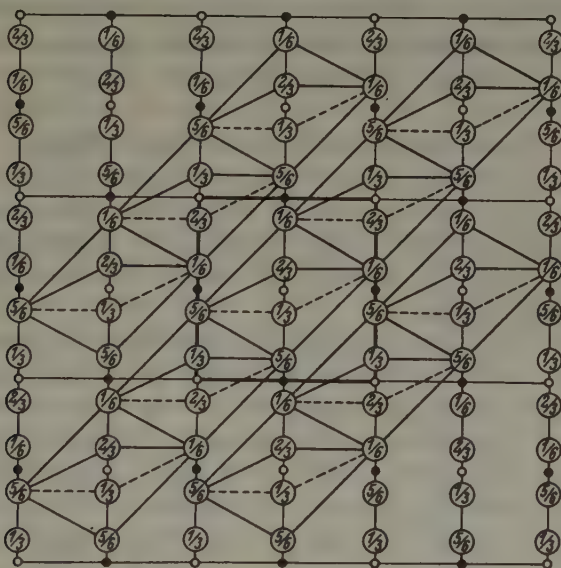


Fig. 7. Projektion der Punktlagen des ein- und zweiwertigen Metalls auf (100). Lage von *K* schematisiert. Einzeichnung von *K*-Oktaedern zum Vergleich mit der Struktur der Tutttonschen Salze. Große Kreise: *K*. Kleine Kreise leer: *Mn* in *O*. Kleine Kreise ausgefüllt: *Mn* in  $\frac{1}{2}$ .

ganz analog in Form eines Tetraids. Das Verhältnis von *S* zu  $M^I$  ist aber nicht mehr reziprok: beim Leonit umgibt nur das einwertige Metall den Schwefel tetraedrisch, nicht umgekehrt.

## 2. Beziehungen zu den wasserhaltigen Alaunen.

Zu der Struktur der Alaune (5) bestehen gleichfalls sehr enge Beziehungen. In der kubischen Elementarzelle der Alaune bilden die  $M^{III}$ -Ionen, die wegen ihrer kleinen Ionenradien und ihrer Hydratation

den *Mn*-Ionen des Leonit entsprechen, ein allseitig flächenzentriertes Gitter. Sie werden von *M*<sup>I</sup>-Ionen oktaedrisch umgeben, wie nach obiger Betrachtungsweise das *Mn* in der Struktur des Leonit. Die *M*<sup>I</sup>-Ionen ordnen sich in beiden Strukturen tetraedrisch um den Schwefel an.

Aus dem Vergleich der drei Strukturen untereinander kann entnommen werden, daß die *M*<sup>II</sup>- bzw. *M*<sup>III</sup>-Ionen in allen Fällen ein allseitig flächenzentriertes Gitter besetzen. Die abnehmende Hydratation der Ionen bedingt eine zunehmende Verzerrung der um *M*<sup>II</sup> bzw. *M*<sup>III</sup> gelagerten *M*<sup>I</sup>-Oktaeder. Im Falle des Leonit sind die Kaliumatome schon so weit auseinandergezogen, daß im Grunde genommen bereits eine Zerstörung der Oktaeder herbeigeführt worden ist.

#### IV. Bestimmung der Lage der Sauerstoffatome.

Die Lage der Sauerstoffatome konnte bei der komplexen Zusammensetzung des Leonit mit insgesamt 25 willkürlichen Parametern auf rein röntgenographischem Wege nicht erfolgen. Es mußten vielmehr die Ergebnisse bisheriger Arbeiten für die weitere Strukturbestimmung zu Hilfe genommen werden.

Aus den zahlreichen röntgenographischen Untersuchungen kristallisierter Sulfate geht in eindeutiger Weise eine Zusammengehörigkeit von *SO*<sub>4</sub>-Gruppen im Raumgitter hervor. Es wurde daher eine Anordnung von jeweils 4 Sauerstoffatomen in Gestalt regelmäßiger Tetraeder um 1 *S*-Atom mit einem Abstände *S-O* = 1,6 Å übernommen. Diese Annahme entspricht besonders dem Ergebnis der Struktur der Tutttonschen Salze, mit der das Raumgitter des Leonit — nach dem vorigen Abschnitt — eine nahe Verwandtschaft zeigt.

Für die Orientierung des [*SO*<sub>4</sub>]-Tetraeders sind durch die Symmetrie der Raumgruppe weitgehende Einschränkungen vorgeschrieben. Zwischen den Symmetrieebenen // (010) in 0 und 1/2 steht in Richtung [010] nur ein Streifen von 2,16 Å zur Verfügung, weil der Mittelpunkt eines Sauerstoffions um den bekannten Radius von 1,32 Å (8) von diesen entfernt liegen muß. Die Breite des Streifens stimmt ungefähr mit dem kürzesten Abstand zweier Tetraederkanten überein, der nach obiger Annahme 2,06 Å sein würde. Dadurch war eine erste Orientierung des Tetraeders insofern gegeben, als der senkrechte Abstand zweier Tetraederkanten // *b* durch den Schwerpunkt des Tetraeders, der mit der Lage des Schwefels identisch ist, gelegt werden mußte.

Für die weitere Orientierung der Tetraeder war nur noch eine Rotation um die so vorgegebene zweizählige Achse möglich. Da in den Pro-

jektionen bei einer Drehung um  $90^\circ$  bereits sämtliche Koordinatenwerte durchlaufen werden, berechnete ich die Strukturamplituden der Sauerstoffionen für verschiedene Drehwinkel. Ausgehend von der Lage des Tetraeders mit einer Kante  $// [001]$ , legte ich zunächst die Parameter der 4 Sauerstoffionen für eine Neigung um  $0, 30, 60$  und  $90^\circ$  dieser Kante gegen die Anfangsstellung fest. Für die verschiedenen Wertetripel wurden dann die  $F(hk0)$  mit  $h$  und  $k$  ungerade berechnet und mit den beobachteten Werten verglichen. Da bei einer Anlagerung von je 4 Molekülen Kristallwasser an *Mn* dieser Komplex nur einen sehr kleinen Beitrag zu den Strukturamplituden  $F(hk0)$  mit ungeraden  $h$  und  $k$  liefert, konnte die Orientierung der  $[SO_4]$ -Tetraeder ohne Kenntnis der Lage des Kristallwassers erfolgen. Die beste Übereinstimmung der  $F$ -Werte ergab sich schließlich für folgende Koordinaten der Sauerstoffatome:

$$\begin{array}{ll} O_1 = (60^\circ; 122^\circ; 45^\circ) & O_3 = (22,5^\circ; 57,5^\circ; 97,5^\circ) \\ O_2 = (60^\circ; 122,5^\circ; 135^\circ) & O_4 = (102^\circ; 57,5^\circ; 90^\circ). \end{array}$$

Die im vorigen Abschnitt erläuterte Anlagerung von je 4 Molekülen Kristallwasser an *Mn* kann, wie bereits bemerkt, infolge der Symmetrie  $C_{2h}$  von *Mn* nur in einer Ebene erfolgen, so daß insgesamt nur drei Lagen möglich sind. Die 4 Moleküle  $H_2O$  können das *Mn* in Form eines Parallelogramms in der Symmetrieebene (010), in Gestalt eines zur Symmetrieebene senkrechten Rechtecks oder als Rhombus mit der Diagonalen in der Symmetrieebene liegend umgeben. Ein Vergleich der berechneten und beobachteten  $F$ -Werte des Hauptspektrums ( $0k0$ ) schließt aber die Lage der 4 Moleküle Kristallwasser in der Symmetrieebene aus. Für die beiden übrigen Lagen konnten nach Methode des »trial and error« Abstände *Mn*- $H_2O$  gefunden werden, die zu einer zufriedenstellenden Übereinstimmung der Strukturamplituden führten (Fig. 8).

Um zu entscheiden, welche von beiden Lagen die richtige ist, führte ich auf Vorschlag von Herrn Prof. Dr. Schiebold Fourieranalysen für diese zwei Möglichkeiten auf (010) durch. In dieser Projektion sollten auch die leichten Atome auftreten, weil infolge der Symmetrieebene immer 2 Atome übereinander liegen. Die Rechnung wurde mit relativen  $F(h0l)$ -Werten nach der Methode von Beevers und Lipson (1) vorgenommen. Das Ergebnis geht aus einer Gegenüberstellung beider Projektionen (Fig. 9/10) hervor. Wie ersichtlich, wird nur die Atomanordnung bestätigt, wo die 4 Moleküle Kristallwasser ein Rechteck senkrecht zur Symmetrieebene bilden. Bei dieser Lagenkombination werden die schweren Atome durch starke Maxima bezeichnet. Die leichten Atome sind in dieser Projektion ebenfalls deutlich ausgeprägt.

Als Bestätigung der dadurch erklärten Struktur des Leonit können noch Fourieranalysen mit den  $F(hk0)$ - und  $F(0kl)$ -Werten auf die Ebenen (004) und (400) gelten. In beiden Projektionen (Fig. 11/12) sind die Lagen der Sauerstoffatome allerdings nur verschmiert wiedergegeben. Die  $Mn$ - und  $S$ -Atome sind dagegen gleichfalls durch starke Maxima ausgezeichnet.

In der Projektion auf (400) tritt eine vierzählige Lage von Kalium in  $2\pi y, 2\pi z = 0; 135^\circ$  stark hervor. Die andere, ebenfalls vierzählige

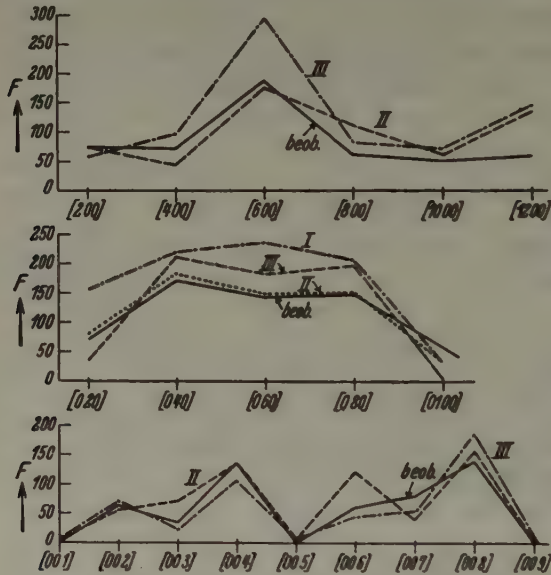


Fig. 8. Bestimmung der Lage der Wassermoleküle.

I: Die Wassermoleküle in der Symmetrieebene. II: Die Wassermoleküle  $\perp$  S. E. III: Rhombus von Wassermolekülen mit Diagon. in S. E.

Lage in  $2\pi y, 2\pi z = 0; 27^\circ$  ist nur aus einer Streckung der Konturen des  $Mn$  in der  $c$ -Achse ersichtlich. Das Maximum der Verteilung in  $2\pi y, 2\pi z = 0; 82,5^\circ$  ist durch eine teilweise Überlagerung von 2 Kalium- und 4 Sauerstoffatomen zu erklären. Die Verteilung auf (004) bringt die Lagen von  $Mn$ ,  $K$ ,  $S$  und  $H_2O$  in scharfen Konturen, während die  $O_s$ -Atome nur unvollkommen wiedergegeben werden.

Auf Grund von Fourieranalysen und Versuchen nach »trial and error« wurde schließlich eine Struktur ermittelt, die mit den beobachteten  $F$ -Werten in der nachfolgenden Tabelle V verglichen wird. Das Er-



gebnis (Fig. 13/15) ist im Hinblick auf die große Anzahl der Parameter als befriedigend zu bezeichnen. Die stärkeren Abweichungen liegen noch innerhalb der Fehlergrenzen. Verändert man nämlich beispielsweise für

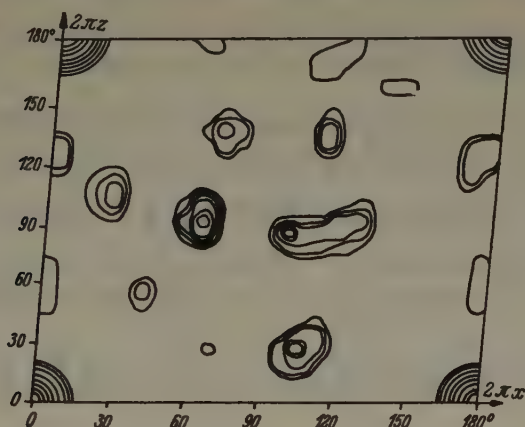


Fig. 9. Fourier-Analyse in der Projektion auf (040). Die Wassermoleküle als Rhombus angenommen mit der Diagonalen in der Symmetrieebene.

(024) die Lage von Schwefel und Kalium um den höchst zulässigen Fehler, so verringert sich der angegebene Betrag bereits um die Hälfte. Wenn man ferner bedenkt, daß die Koordinaten der Sauerstoffatome nur

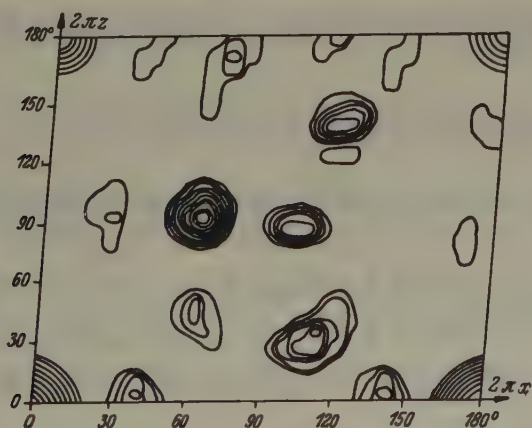


Fig. 10. Fourier-Analyse in der Projektion auf (040). Die Wassermoleküle senkrecht zur S. E. angeordnet.

ganz roh bestimmt wurden, dann werden die letzten vorhandenen Unterschiede ohne weiteres verständlich. Eine weitere Fehlerquelle ist schließ-

Fourier-Analyse der Elektronendichte in der Projektion auf (010).  
Die Wassermoleküle besetzen ein Rechteck  $\perp$  zur Symmetrieebene.

Zu Fig. 8.

$2\pi z$	$2\pi x$	0	7,5	15	$22,5$	$30$	$37,5$	45	52,5	60	67,5	75	82,5	90°
0		180	140	74	62	103	127	107	77	68	64	42	40	— 5
7,5		154	135	83	69	97	113	96	77	74	73	58	28	49
15		99	94	62	55	74	82	70	65	76	87	82	70	69
22,5		56	62	44	34	40	46	52	68	88	96	89	85	95
30		45	46	30	20	23	35	52	83	102	100	83	70	74
37,5		59	48	24	11	20	43	73	106	114	98	68	40	27
45		70	49	22	15	29	53	81	105	114	97	59	46	— 12
52,5		75	48	26	26	42	56	67	86	86	74	42	7	— 20
60		75	51	38	47	54	47	40	46	53	46	25	7	0,1
67,5		73	54	59	74	67	38	25	41	54	40	17	14	35
75		71	59	77	94	71	33	36	78	102	73	31	32	73
82,5		64	58	85	99	66	31	60	136	170	124	60	51	98
90		55	57	93	102	63	31	77	170	209	158	80	56	88
97,5		52	60	92	99	58	26	65	147	183	140	73	45	56
105		56	63	88	91	56	24	43	61	112	88	53	34	28
112,5		60	64	78	81	55	28	27	45	53	48	43	36	31
120		68	65	68	71	59	40	32	35	38	43	52	49	30
127,5		81	69	62	70	65	53	50	20	42	23	60	89	88
135		88	69	64	74	72	59	59	76	84	72	53	36	28
142,5		75	53	58	81	80	56	51	77	96	76	36	9	40
150		53	29	41	78	84	51	38	67	95	77	29	1	40
157,5		47	20	30	73	89	58	33	59	96	89	45	15	25
165		73	42	35	70	94	71	42	58	98	104	70	41	45
172,5		117	83	50	66	95	88	62	64	90	111	92	64	59
180		138	107	57	53	86	99	80	69	85	104	98	75	63

(Fortsetzung der Tabelle von Seite 64.)

$2\pi z$	$2\pi x$	97,5	105	112,5	120	127,5	135	142,5	150	157,5	165	172,5
0		10	42	64	68	77	107	127	103	62	47	40
7,5		37	64	76	69	69	93	111	84	37	39	105
15		83	102	105	85	64	66	75	55	15	9	55
22,5		116	135	133	100	60	44	52	46	15	1	21
30		95	126	141	118	71	40	43	48	34	19	27
37,5		42	82	119	120	79	49	43	51	48	44	52
45		— 6	36	89	108	89	60	50	51	51	57	69
52,5		— 20	12	58	86	85	69	52	40	38	54	74
60		4	20	43	63	74	70	51	29	27	52	78
67,5		55	59	54	55	65	65	45	22	27	59	83
75		109	106	80	61	60	55	32	13	28	67	86
82,5		138	133	98	70	62	51	25	9	31	71	84
90		122	121	93	68	57	46	24	14	36	67	75
97,5		76	80	71	60	54	48	38	34	48	68	67
105		32	43	54	57	54	53	52	49	53	62	63
112,5		16	36	65	73	61	53	53	51	45	52	60
120		26	59	100	104	75	48	38	33	32	45	62
127,5		78	85	95	85	54	46	25	17	21	50	76
135		45	91	135	136	97	52	24	12	23	57	88
142,5		38	82	117	120	95	64	37	20	27	60	85
150		40	72	90	93	81	80	57	29	20	45	67
157,5		54	72	73	71	80	90	76	36	11	29	56
165		69	83	75	65	74	94	89	48	14	30	69
172,5		76	92	88	76	70	91	98	67	32	46	97
180		76	98	104	85	69	80	99	86	53	74	107

Zu Fig. 9. Fourier-Analyse der Elektronendichte in der Projektion auf (010).  
Die Wassermoleküle besetzen ein Rhombus mit der Diagonalen in der Symmetrieebene.

$2\pi z$	$2\pi x$	0	7,5	15	$\sum_{h=0}^h \sum_{l=0}^{+l} F_{h0l} \cos 2\pi(hx/a + lz/c) \cdot 10^{-1}$	22,5	30	37,5	45	52,5	60	67,5	75	82,5	90°
0		164	129	52	30	41	58	56	46	43	44	38	28	23	
7,5		138	410	53	22	26	36	38	44	53	48	30	21	36	
15		83	86	25	35	1	2	7	30	57	58	35	27	55	
22,5		41	30	—	7	—	—	13	15	53	61	37	24	51	
30		31	23	0,4	—	8	—	—	13	47	57	32	7	20	
37,5		50	40	5	2	6	0,5	—	5	44	51	29	0,3	—	
45		61	52	18	17	36	39	30	30	41	50	34	—	—	
52,5		67	58	30	35	63	73	60	59	33	38	34	11	—	
60		67	57	34	38	67	80	59	43	27	25	25	21	17	
67,5		60	52	37	37	53	21	23	39	51	34	19	24	43	
75		47	42	43	40	32	—	21	82	107	71	28	28	62	
82,5		33	32	56	45	14	—	8	21	132	115	43	49	6	
90		22	27	65	55	8	—	21	32	171	130	42	21	53	
97,5		29	34	77	72	92	—	19	39	160	99	20	1	26	
105		50	48	80	90	39	—	9	30	124	160	—	2	8	
112,5		69	56	71	96	55	4	15	71	91	47	4	1	9	
120		81	55	52	86	62	19	9	33	45	24	41	31	21	
127,5		82	48	32	65	59	30	15	27	43	46	79	56	28	
135		65	30	16	45	52	38	28	29	64	80	92	87	18	
142,5		30	2	1	33	46	36	29	14	74	92	63	31	0	
150		1	—	—	28	41	25	14	32	60	74	30	12	0,8	
157,5		8	—	—	21	33	13	—	—	36	42	16	7	13	
165		62	40	—	20	27	5	—	8	27	49	25	17	29	
172,5		124	103	24	27	25	7	—	2	38	40	39	35	46	
180		153	132	68	42	21	6	11	38	59	55	58	52	52	
				86	44	18	11	25	51	70	69	58			



(Fortsetzung der Tabelle von Seite 66.)

$2\pi z$	$2\pi x$	97,5	105	112,5	120	127,5	135	142,5	150	157,5	165	172,5
0		28	38	44	43	43	43	58	41	30	62	129
7,5		60	69	57	39	37	50	54	34	17	43	103
15		95	107	83	48	30	33	34	16	— 2	41	55
22,5		98	120	106	66	33	21	18	5	— 10	— 1	e20
30		63	102	107	79	42	20	14	7	— 4	— 4	— 15
37,5		40	56	82	76	48	27	19	13	0,7	3	29
45		— 17	22	58	61	40	29	23	19	5	7	36
52,5		— 11	13	40	43	27	18	21	17	4	8	40
60		19	30	40	36	22	14	16	12	5	15	45
67,5		58	62	60	46	33	15	5	4	12	31	52
75		87	89	85	78	60	20	— 1	— 7	14	42	54
82,5		114	95	92	96	84	44	— 2	— 16	11	48	52
90		75	74	75	90	91	57	— 9	— 9	17	51	49
97,5		43	41	45	62	73	58	27	12	31	59	55
105		21	21	24	34	44	47	39	31	42	65	69
112,5		18	29	35	27	20	26	33	31	37	62	80
120		28	54	68	46	43	6	15	16	21	53	85
127,5		30	68	93	67	21	1	3	0	4	41	83
135		16	60	93	75	33	12	9	— 0,9	— 2	29	68
142,5		3	43	75	68	41	31	28	11	— 1	15	39
150		40	38	57	52	43	48	47	21	— 5	— 2	12
157,5		32	53	57	46	41	51	51	23	— 6	— 7	12
165		54	72	71	50	40	46	45	21	2	49	53
172,5		61	71	73	65	49	36	25	17	26	63	108
180		51	58	69	70	51	25	11	18	44	86	132

Zu Fig. 10. Fourier-Analyse der Elektronendichte in der Projektion auf (001).

$2\pi x$	$2\pi y$	0	7,5	15	22,5	30	37,5	45	52,5	60	67,5	75	82,5	90°
0		115	98	60	18	—	3	—6	3	16	25	33	25	29
7,5		86	73	44	13	—	2	—	4	16	24	33	25	28
15		31	27	17	6	9	2	7	18	25	37	33	25	25
22,5		5	6	9	8	7	5	9	20	26	35	31	33	21
30		12	14	12	13	8	5	7	16	19	24	22	20	19
37,5		18	18	16	10	5	4	5	7	3	4	11	20	25
45		12	10	6	4	8	15	15	5	—	9	9	33	43
52,5		20	15	5	4	17	32	31	15	—	6	21	54	65
60		52	41	18	9	20	38	40	24	6	4	30	60	69
67,5		78	62	28	9	13	28	32	20	10	8	26	44	48
75		69	53	19	1	3	14	17	8	8	7	15	20	20
82,5		36	25	1	—	0,6	9	8	1	8	9	11	6	3
														S. Z.
90		23	14	—	7	0,7	7	8	5	16	18	16	5	—
97,5		46	34	9	—	0,6	6	12	15	28	26	20	9	0,7
105		75	60	28	4	—	10	33	29	27	29	24	20	3
112,5		72	59	29	8	7	22	38	42	39	26	27	38	20
120		38	31	14	6	12	30	42	44	32	17	26	51	48
127,5		42	40	4	2	8	22	32	33	20	8	19	47	69
135		46	45	11	4	—	24	44	21	15	8	14	32	65
142,5		22	22	19	9	—	4	5	17	19	19	17	22	43
150		3	5	9	8	5	13	15	20	23	29	25	22	25
157,5		—	—	—	0	8	14	19	17	19	36	40	33	21
165		8	7	—	—	1	12	20	20	23	45	51	41	28
172,5		73	59	31	9	12	15	21	22	27	50	56	45	29
180		110	90	50	16	9	15	21	22	27	50	56	45	29

Zu Fig. 11. Fourier-Analyse der Elektronendichte in der Projektion auf (100).

$2\pi z$	$2\pi y$	0	7,5	15	$\sum_{k=0}^z k \sum_{l=0}^{+l} l F_{0kl} \cos 2\pi(ky/b + lz/c) \cdot 10^{-1}$	22,5	30	37,5	45	52,5	60	67,5	75	82,5	90°
0°		144	114	50	3	—	3	12	26	33	42	52	54	47	41
7,5		138	110	49	4	—	2	13	25	31	38	48	49	42	37
15		122	97	45	7		3	16	25	27	32	39	40	23	27
22,5		97	77	38	12	12	12	23	28	27	29	34	34	27	23
30		65	52	29	16	21	21	31	34	30	31	35	36	30	27
37,5		35	29	18	17	26	26	36	37	35	35	39	40	37	35
45		15	12	8	11	21	21	31	35	35	36	39	40	39	38
52,5		13	10	6	5	12	12	21	28	31	31	29	27	26	25
60		19	16	8	4	3	3	14	25	30	27	20	16	17	18
67,5		34	28	14	3	2	2	14	28	33	25	16	17	25	30
75		46	40	24	9	9	8	21	36	37	27	21	34	58	70
82,5		52	45	29	16	16	16	30	41	38	24	26	57	100	121
90		45	39	25	16	16	20	35	42	32	16	23	67	125	151
97,5		30	26	16	12	12	21	37	42	27	6	10	54	112	139
105		21	16	8	7	19	19	38	44	28	2	—	25	69	90
112,5		26	21	11	8	18	18	37	46	35	11	—	3	24	36
120		44	37	23	15	19	19	33	44	42	27	11	3	5	7
127,5		58	50	35	22	22	20	28	38	43	42	33	22	13	9
135		52	46	34	25	25	22	25	31	39	47	49	42	30	24
142,5		28	25	20	20	25	25	28	29	33	43	51	48	36	29
150		40	7	5	13	26	26	33	31	29	36	44	40	27	20
157,5		25	18	7	8	22	22	33	32	29	34	39	35	25	13
165		80	63	30	11	14	14	24	27	28	34	42	39	25	16
172,5		140	114	59	17	5	5	12	18	25	38	51	51	38	30
180		167	137	72	19	1	1	6	14	48	40	56	57	46	38

lich in der subjektiven Beurteilung der nicht photometrierten Schwärzungen der Nebenspektren enthalten, die einen Vergleich in jedem einzelnen Falle erschwert.

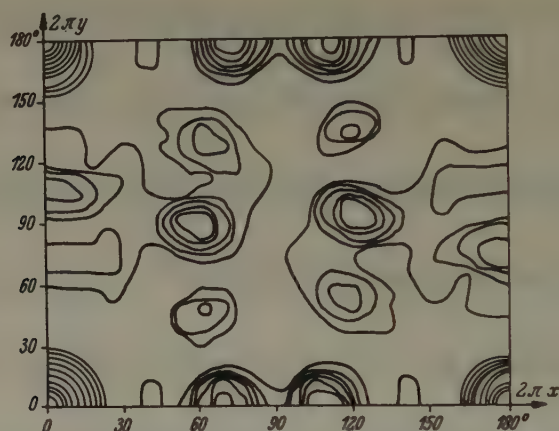


Fig. 11. Fourier-Analyse in der Projektion auf (001).

Auf eine ins Einzelne gehende Prüfung der gefundenen Atomlagen an den höchsten Ordnungen bzw. eine weitergehende Fixierung der Koordinaten wurde verzichtet, da deren Strukturamplituden schon auf kleinere Änderungen der Koordinaten einzelner Atome empfindlich ansprechen und die Wärmebewegung nicht berücksichtigt werden konnte. Das gleiche gilt von den  $F(h0l)$ -Werten, in deren Berechnung allein 18

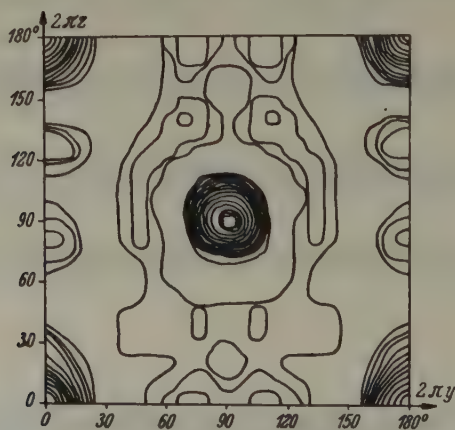
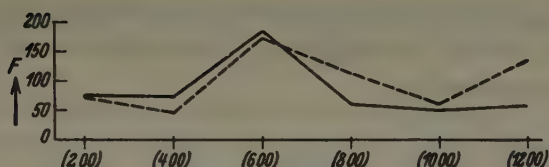
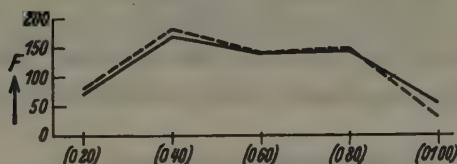


Fig. 12. Fourier-Analyse in der Projektion auf (100).



Fig. 13. Vergleich der berechneten mit den beobachteten  $F(h00)$ -Werten.Fig. 14. Vergleich der berechneten mit den beobachteten  $F(0k0)$ -Werten.Tab. V. Vergleich der Strukturamplituden von  $(0kl)$  und  $(hk0)$ .

Indizes:	$F$ beob.	$F$ ber.	Indizes:	$F$ beob.	$F$ ber.
(004)	0	12	(008)	139	155
(002)	67	58	(080)	145	150
(020)	72	— 79	(0010)	0	— 3
(024)	0	10	(009)	0	— 20
(022)	117	160	(0100)	55	30
(003)	34	70	(200)	74	— 72
(023)	37	— 13	(220)	22	27
(004)	136	137	(310)	12	98
(040)	172	181	(400)	72	— 46
(041)	34	18	(130)	55	24
(024)	0	— 80	(510)	17	— 40
(042)	54	123	(420)	49	186
(005)	0	25	(330)	33	— 98
(043)	0	— 4	(240)	31	10
(025)	23	— 10	(600)	186	174
(044)	169	107	(440)	49	20
(006)	58	— 120	(530)	24	54
(060)	139	139	(350)	37	18
(061)	17	8	(260)	32	8
(026)	97	60	(620)	28	29
(045)	0	35	(800)	60	— 114
(062)	167	108	(640)	61	69
(063)	0	27	(550)	0	— 14
(007)	81	40	(460)	103	86
(046)	0	— 47	(370)	34	44
(027)	69	— 67	(1000)	50	61
(064)	0	— 48	(1200)	57	135
(065)	35	— 14			

zu bestimmende Parameter eingehen. Die beste Bestätigung erhielt die Struktur durch die Fourieranalysen, auf die in diesem Zusammenhange nochmals hingewiesen sei.

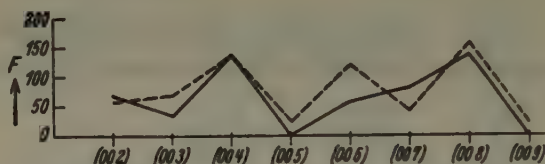


Fig. 15. Vergleich der berechneten mit den beobachteten  $F(00l)$ -Werten.

## D. Die Struktur des Leonit.

### I. Beschreibung der Struktur. Folgerungen.

Die Struktur ist in der Projektion auf (040) in der Fig. 16 dargestellt. Sie wird durch die in Tab. VI angegebenen Parameter beschrieben. 4  $Mn$  befinden sich in 2 zweizähligen Lagen mit einer Eigensymmetrie  $C_{2h}$  und bilden ein allseitig flächenzentriertes Gitter. Je 4  $K$ -Atome von insgesamt 8 liegen in den Symmetrieebenen mit 2 Freiheitsgraden. Die übrigen Atome nehmen allgemeine Punktlagen ein mit der Symmetriebedingung  $C_1$ .

Tab. VI. Parameterwerte der  $Mn$ -Leonit-Struktur.

Atomart u. -zahl	Lage	Koordinaten	Parameter			Parameter in Grad		
			$x$	$y$	$z$			
2 $Mn_1$	$a$	000	0	0	0	0	0	0
2 $Mn_2$	$d$	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	180,0	180,0
4 $K_1$	$i$	$x_1 0 z_1$	0,306	0	0,075	110,0	0	27,0
4 $K_2$	$i$	$x_2 0 z_2$	0,180	0	0,600	65,0	0	215,0
8 $S$	$j$	$x_3 y_3 z_3$	0,166	0,250	0,250	60,0	90,0	90,0
8 $O_S$	$j$	$x_4 y_4 z_4$	0,166	0,340	0,125	60,0	122,5	45,0
8 $O_S$	$j$	$x_5 y_5 z_5$	0,166	0,340	0,375	60,0	122,5	135,0
8 $O_S$	$j$	$x_6 y_6 z_6$	0,063	0,160	0,270	22,5	57,5	97,5
8 $O_S$	$j$	$x_7 y_7 z_7$	0,284	0,160	0,250	102,0	57,5	90,0
8 $H_2O$	$j$	$x_8 y_8 z_8$	0,104	0,200	-0,028	37,5	75,0	-10
8 $H_2O$	$j$	$x_9 y_9 z_9$	0,415	0,200	0,445	150,0	75,0	160,0

Der ungefähre Fehler der Parameter von Kalium und Schwefel wird nach den Fourieranalysen auf 2—4 Einheiten der zweiten Dezimalen geschätzt. Die nur roh vorgenommene Bestimmung der Lage der Sauerstoffatome erhielt durch die Fourieranalysen eine befriedigende Bestätigung, so daß der mittlere Fehler ihrer Parameter nur wenig größer sein wird.

Die  $[SO_4]$ -Tetraeder sind so orientiert, daß sich zwei aufeinander senkrecht stehende Kanten ziemlich genau parallel zur *a*- und *c*-Achse befinden.

Zu beiden Seiten der Symmetrieebenen kehren zwei Tetraeder einem Kaliumatom mit den Koordinaten  $x_1Oz_1$  eine Fläche zu. Die Entfernungen dieser  $O_S$ -Atome von  $K_1$  sind: 2,28 Å; 3,72 Å; 3,70 Å. Die Spitzen zweier benachbarter Tetraeder nähern sich dem *K*-Atom bis auf 2,50 Å. Ebenso ist jedes Kaliumatom mit den Koordinaten  $x_2Oz_2$  zu beiden Seiten der Symmetrieebene von 4  $O_S$ -Atomen umgeben. Davon gehören je zwei der gleichen  $SO_4$ -Gruppe an, die beiden anderen sind

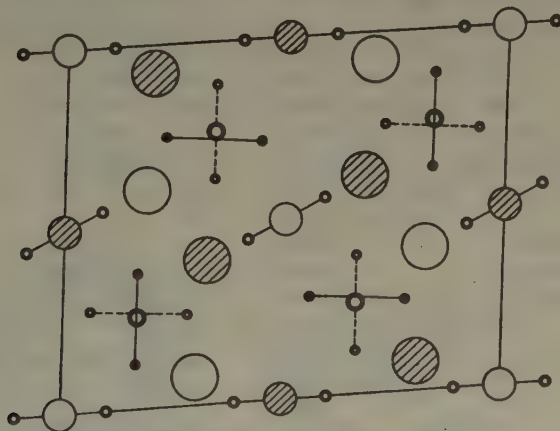


Fig. 16. Die Struktur von *Mn*-Leonit in der Projektion auf (010). Bezeichnung der *Mn*-, *K*- und *S*-Atome, wie in Fig. 4. Lage der  $SO_4$ -Tetraeder sowie der Wassermoleküle schematisiert.

Ecken benachbarter Radikale. Die entsprechenden Abstände betragen: 2,38; 3,62; 3,62 und 3,94 Å. Der Mittelwert von 3,22 Å entspricht ungefähr der Summe der Ionenradien (2,75 Å) (8). Die Kaliumatome sind demnach von 8  $O_S$ -Atomen umgeben. Umgekehrt gehört jedes  $O_S$ -Atom gleichzeitig zwei *K*-Atomen an. Von den zwei negativen Valenzen eines *O*-Ions entfallen demnach  $\frac{2}{3} = \frac{1}{4}$  Valenz auf Kalium.

Die 4 Wassermoleküle liegen von *Mn* um 2,40 Å entfernt, was mit der Summe der Ionenradien nahezu übereinstimmt; ihre Anordnung erfolgt wegen der Zentrosymmetrie von *Mn* in einem Rechteck senkrecht zur Symmetrieebene. Als Bauelement der Struktur fungieren demnach komplexe  $[Mn \cdot 4H_2O]^{+2}$ -Ionen, ähnlich wie die  $[M^{II} \cdot 6H_2O]^{+2}$ -Ionen in

der Struktur der Tutttonschen Salze. Man kann einem solchen hydratisierten Ion einen mittleren Ionenradius von  $3,70 \text{ \AA}$  zuschreiben, womit verständlich wird, daß es von 24  $O_S$ -Atomen umgeben ist, da jedem  $Mn$ -Atom die Fläche eines  $SO_4$ -Tetraeders zugewendet ist. 6 Abstände der  $O_S$ -Ionen von  $Mn$ , von denen jeder viermal vorkommt, sind:  $Mn^I-O_S = 3,02; 4,50; 4,01; 4,46; 4,86; 5,68$ . Die entsprechenden Entfernungen  $Mn_2-O_S$  betragen:  $2,80; 4,16; 4,50; 3,92; 5,34; 6,00$ . Der durchschnittliche Wert ergibt sich dann zu  $4,44 \text{ \AA}$ . Bei dieser Zuordnung sind die zwei

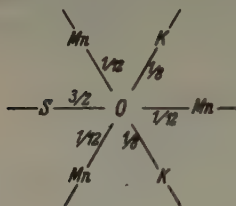


Fig. 17.

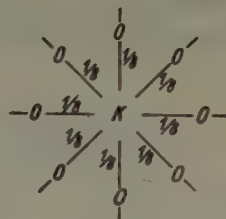


Fig. 18.

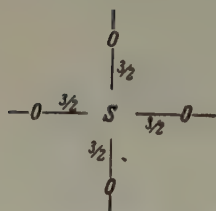


Fig. 19.

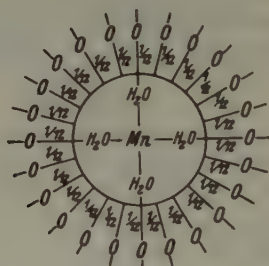


Fig. 20.

Bindungsverhältnisse in der Struktur des  $Mn$ -Leonit.

positiven Valenzen von  $Mn$  in  $24 \frac{1}{12}$  aufgeteilt. Umgekehrt hat jedes Sauerstoffion 3  $Mn$ -Ionen als Nachbarn. Die elektrostatische Valenzberechnung nach Pauling (21) führt dann zu einer Absättigung der zwei negativen Valenzen eines Sauerstoffions von  $1\frac{1}{2}$  Valenzen durch  $S^{+6}$ ,  $\frac{3}{12} = \frac{1}{4}$  Valenz durch  $Mn^{+2}$  und  $\frac{2}{8} = \frac{1}{4}$  Valenz durch  $K^{+1}$ . Die angegebene Bindung eines Sauerstoffions stimmt vollkommen überein mit der Aufteilung der Valenzen bei den Tutttonschen Salzen, so daß auch hier wieder die nahe Verwandtschaft beider Strukturen hervortritt.

Die Abstände von zweimal 2 Wassermolekülen von Kalium sind:  $K_1-H_2O = 3,22$  und  $3,18$ ;  $K_2-H_2O = 3,16$  und  $3,78$ , i. M. also  $3,34 \text{ \AA}$ ,



so daß vielleicht noch eine teilweise Zugehörigkeit von 4 Wassermolekülen an das einwertige Metall neben dem *Mn* besteht. Die übrigen Wassermoleküle sind über 4 Å von Kalium entfernt. Als mittlere Entfernung  $O_S-H_2O$  berechnet sich 2,84 Å; die einzelnen Werte schwanken im Fehlerbereich der Parameterbestimmung zwischen 2,10 und 3,34 Å.

Die stärksten Bindungen im Kristall verlaufen wahrscheinlich // *b*, wie bereits erwähnt wurde. Dadurch wird einmal das seltene Auftreten

Tab. VII. Nachbarschaftsverhältnisse in der *Mn*-Leonit-Struktur.

Atomart	Symmetrie	Anzahl und Art der gleichwert. Nachbarn	Abstand in Å	Konfiguration
$Mn_1^{+2}$	$C_{2h}$	40 <sub>S</sub> ; 40 <sub>S</sub> ; 40 <sub>S</sub> ; 40 <sub>S</sub> ; 40 <sub>S</sub> ; 40 <sub>S</sub> 4H <sub>2</sub> O; 4S; 2K1; 2K2	3,02; 4,50; 4,01; 4,46; 4,86; 5,68 2,40; 4,00; 3,75; 4,56	Rechteck-Quadr. Parallelogr.
$Mn_2^{+2}$	$C_{2h}$	40 <sub>S</sub> ; 40 <sub>S</sub> ; 40 <sub>S</sub> ; 40 <sub>S</sub> ; 40 <sub>S</sub> ; 40 <sub>S</sub> 4H <sub>2</sub> O; 4S	2,80; 4,16; 4,50; 3,92; 5,31; 6,00 2,40; 4,00	
$K_1^{+1}$	$C_1$	2K <sub>1</sub> ; 2K <sub>1</sub> ; 20 <sub>S</sub> ; 20 <sub>S</sub> ; 20 <sub>S</sub> ; 20 <sub>S</sub> ; 2H <sub>2</sub> O; 2H <sub>2</sub> O 1Mn; 1Mn 2S;	3,96; 4,82 2,28; 3,72; 3,70; 2,50 3,22; 3,18 3,75; 4,82 3,35;	Rechteck Quadrat Parallelogr.
$K_2^{+1}$	$C_1$	20 <sub>S</sub> ; 20 <sub>S</sub> ; 20 <sub>S</sub> ; 20 <sub>S</sub> ; 2H <sub>2</sub> O; 2H <sub>2</sub> O 1Mn; 1Mn; 2S;	2,38; 3,62; 3,62; 3,94 3,16; 3,78 4,56; 3,96 3,35;	
$S^{+6}$	$C_1$	1K; 1K; 1K; 1K; 40; 2Mn;	3,24; 4,20; 3,35; 4,04 1,60; 4,00;	Tetraeder
$O_{S1}^{-2}$	$C_1$	1Mn; 1Mn; 1Mn; 1K; 1K; 1S;	4,01; 4,46; 4,50 3,70; 2,50; 1,53;	
$O_{S2}^{-2}$	$C_1$	1Mn; 1Mn; 1Mn; 1K; 1K; 1S;	4,16; 3,02; 6,00; 3,72; 3,62 1,60	
$O_{S3}^{-2}$	$C_1$	1Mn; 1Mn; 1Mn; 1K; 1K; 1S;	2,80; 5,68; 5,31; 3,94; 2,38; 1,53;	
$O_{S4}^{-2}$	$C_1$	1Mn; 1Mn; 1Mn; 1K; 1K; 1S;	3,92; 4,50; 4,86; 2,28; 3,62; 1,60	
H <sub>2</sub> O	$C_1$	1Mn; 1K; 1K;	2,40; 3,22; 3,18	
H <sub>2</sub> O	$C_1$	1Mn; 1K; 1K;	2,40; 3,16; 3,78	

von  $\{010\}$  erklärt, zum anderen wird verständlich, daß die Wachstums- bzw. Spaltflächen ( $\{100\}$  und  $\{001\}$ ) in der Zone der  $b$ -Achse liegen. Da die Atomschichten nach  $(100)$  weiter auseinander liegen als nach  $(001)$ , bildet sich  $(100)$  als bevorzugte Wachstums- und Spaltfläche aus.

Die optischen Daten können ebenfalls mit der Struktur in Zusammenhang gebracht werden. Beim Leonit steht die Ebene der optischen Achsen senkrecht auf der Spiegelebene  $\{010\}$  und ist gegen  $\{100\}$  im stumpfen Winkel  $\beta$  um  $29\frac{1}{2}^\circ$  geneigt (32). Im Einklang damit steht die starke Polarisierbarkeit der 4 Wassermoleküle, die um  $Mn$  senkrecht zur Symmetrieebene angeordnet sind.

Die gefundene Struktur besitzt viel Ähnlichkeit mit der Struktur der Tuttionschen Salze, sowie mit der Struktur der Alaune, worauf bereits hingewiesen wurde.

## II. Zusammenfassung.

1. Mit den verschiedenen Varianten der Drehkristallmethode wurde die Raumgruppe des  $Mn$ -Leonit zu  $C_{2h}^3$  bestimmt.

2. Die Dimensionen der zweifach primitiven monoklinen Elementarzelle sind:

$$a_0 = 11,986 \text{ \AA}; b_0 = 9,57 \text{ \AA}; c_0 = 9,95 \text{ \AA}; \beta \text{ krist.} = 85^\circ.$$

Der Elementarkörper enthält 4 Moleküle  $MnK_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ .

3. Aus Pattersonanalysen ergab sich ein Strukturgerüst mit  $Mn$ ,  $K$  und  $S$ , das mit den Tuttionschen Salzen und den Alaunen viel gemeinsam hat. Die  $M^{II}$ - bzw.  $M^{III}$ -Ionen besetzen in den drei Strukturen ein allseitig flächenzentriertes Gitter. Mit abnehmender Hydratation tritt in der Reihe eine Verzerrung der um  $M^{II}$  bzw.  $M^{III}$  gelagerten  $M^{II}$ -Oktaeder ein. Die Anordnung des einwertigen Metalls um den Schwefel ist gleichbleibend tetraedrisch.

4. In der Struktur treten nahezu reguläre  $SO_4$ -Tetraeder auf, deren Orientierung bestimmt wird, die zu einer befriedigenden Übereinstimmung mit dem Experiment führte.

5. Die Wassermoleküle liegen senkrecht zur Symmetrieebene in Gestalt eines Rechteckes zu je 4 um ein  $Mn$ -Atom als komplexes  $[Mn 4H_2O]$ -Ion.

6. Die Bindungsverhältnisse erfüllen befriedigend die Paulingschen Regeln der Elektroneutralität.

7. Fourieranalysen bestätigen die gefundene Struktur und ihre Parameter.

8. Die Struktur erklärt die von Marignac und Schabus beobachtete unvollkommene Spaltbarkeit, sowie Wachstums- und optisches Verhalten der Kristalle.

Dem Direktor des Instituts für Mineralogie und Petrographie Herrn Prof. Dr. K. H. Scheumann danke ich für das bewiesene Wohlwollen und Interesse an dem Gelingen der Untersuchung.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ernst Schiebold, bin ich für die Anregung sowie für die ständige Förderung der Arbeit durch seine wertvollen Ratschläge und Hinweise zu größtem Dank verpflichtet.

#### Literaturverzeichnis.

1. Beevers u. Lipson, Phil. Mag. 1 (1934) 855.
2. W. L. Bragg u. James Bosanquet, Phil. Mag. VI, 49 (1921) 309.
3. — Phil. Mag. VI, 42 (1921) 1.
4. Bragg u. West, Z. Kristallogr. 69 (1928) 118.
5. J. M. Cork, Phil. Mag. (7) 4 (1927) 688—698.
6. Cox u. Shaw, Proc. Roy. Soc. 127-A. 71ff.
7. P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen. 1923.
8. V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, VII, 1926.
9. Groth, Chemische Kristallographie II (1908) 507.
10. Van der Heide, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 26 (1893) 424.
11. W. Hoffmann, Z. Kristallogr. 78 (1931) 279—333.
12. van't Hoff, Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. 1897.
13. Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. 1935.
14. James u. Brindley, Z. Kristallogr. 78 (1931).
15. Küster u. Thiel, Z. anorg. Chem. 21 (1899) 116.
16. P. Kokkoros, Z. Kristallogr. 96 (1937) 417.
17. Marignac, Ann. d. min. [5] 9 (1856) 15.
18. Meyer u. Aulich, Z. anorg. Chem. 172 (1926) 342.
19. H. Ott, Handbuch der Physik. 1938.
20. Patterson, Z. Kristallogr. 90 (1930) 517.
21. Pauling, J. Americ. chem. Soc. 49 (1927) 765.
22. — Z. Kristallogr. 72 (1930) 482.
23. J. I. Pierre, Ann. chim. phys. 16 (1864) 154.
24. M. Polanyi, Naturwiss. 9 (1921) 337.
25. Rammelsberg, Handbuch der kristallographisch-physikalischen Chemie, I, (1884) 455.
26. Scacchi, Il Giambattisto Vico, fasc. 6, 1857.
27. Schabus, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien., 1858.
28. E. Schiebold, Fortschr. Min., Krist. u. Petr. 11, 113.
29. — Nomenklatur der 230 Raumgruppen.
30. M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 1931.
31. Strandmark, Z. Kristallogr. 86 (1902) 465.
32. Tenne, Z. d. Dt. Geol. Ges. 48 (1896) 632.
33. Wasastjerna, The Reflexion of X-Rays by Rock-Salt. Helsingfors 1924.
34. Wyruboff, Bull. Soc. fr. min. 13/14, 1891.

Eingegangen: 9. Januar 1939.

## Die Kristallstruktur von $Ni_3Ti$ und $Si_2Ti$ . (Zwei neue Typen.)

Von F. Laves und H. J. Wallbaum, Göttingen.

Im Anschluß an metallographische Untersuchungen von Titanlegierungen (1) interessierten wir uns für die Kristallchemie von Titanlegierungen. In einer ersten Untersuchung wurde gefunden, daß die Verbindung  $Fe_2Ti$  im  $MgZn_2$ -Typ kristallisiert, beim  $Co_2Ti$  wurde der  $MgNi_2$ -Typ gefunden (0). Die folgende Arbeit soll über zwei weitere Titanverbindungen mit neuen Strukturtypen berichten.

### Beschreibung der Strukturen.

a)  $Ni_3Ti$ . Sowohl  $Ni_3Ti$  wie auch  $Si_2Ti$  lassen sich als Übereinanderlagerung dichtester hexagonaler Schichten auffassen.  $Ni_3Ti$  ist hexagonal mit

$$a = 5,096 \text{ \AA}, \quad c = 8,304 \text{ \AA}, \quad c/a = 1,630 \text{ \AA}.$$

Die Struktur des  $Ni_3Ti$  ist als Überstruktur eines einfachen Typs zu beschreiben, ähnlich wie sich das  $Ni_3Sn$  als Überstruktur einer hexagonalen Kugelpackung darstellen läßt (2). Betrachtet man zunächst nur die Atomlagen, ohne sich darum zu kümmern, ob sie mit  $Ni$ - oder  $Ti$ -Atomen besetzt sind, so ist die Struktur folgend zu beschreiben:

$$a' = 2,548 \text{ \AA}, \quad c = 8,304 \text{ \AA}, \quad c/a' = 3,259 \text{ \AA}.$$

In dieser Zahl befinden sich 4 Atome (3  $Ni$  + 1  $Ti$ ) in den Lagen

$$1. \ 000, \ 00\frac{1}{2}, \quad 2. \ \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}, \ \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}.$$

Beachtet man, daß  $c/a' = 2 \cdot 1,63$  ist, so erkennt man, daß es sich um eine dichteste Kugelpackung handelt.

Charakterisiert man die Schichtenfolge in der sogenannten hexagonalen Kugelpackung (Magnesiumtyp) mit  $ABAB \dots$  und in der dichtesten kubischen Kugelpackung (dem sog. kub. flz. Gitter, Kupfertyp), mit  $ABCABC \dots$ , so läßt sich die Struktur des  $Ni_3Ti$  durch die Schichtenfolge  $ABACABAC \dots$  charakterisieren.

Bezeichnet man mit  $d$  den Schichtabstand, so ist

in der hexagonalen Kugelpackung	$c = 2d$
« « kubischen	« $c = 3d$
im $Ni_3Ti$ -Typ	$c = 4d$ .

Fig. 1 veranschaulicht die Beziehungen zwischen diesen drei dichtesten Kugelpackungen.



Wie schon erwähnt, liegt eine Überstruktur vor derart, daß die  $a$ -Achse zu verdoppeln ist. Innerhalb einer hexagonalen Schicht gibt es dann nur eine mögliche Überstruktur. Sie ist in Fig. 2 gezeichnet. Das Verhältnis der Atome zueinander ist gleich 3 : 1, was also durchaus der Verbindung  $Ni_3Ti$  entspricht. Die geordneten Schichten der in Fig. 2 gezeichneten Art werden nun derart übereinandergelegt, daß die  $Ti$ -

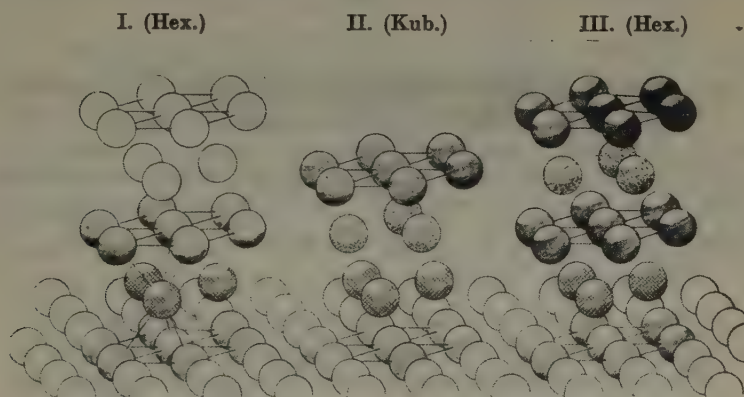


Fig. 1. Dichteste Kugelpackungen.

Atome, welche bereits 6  $Ni$ -Nachbarn in der eigenen Schicht haben, 3  $Ni$ -Nachbarn in der unteren und 3  $Ni$ -Nachbarn in der oberen Schicht haben.

Die Koordinaten lauten also

$$Ti^I : 6a(3) : 000, 00\frac{1}{2}$$

$$Ti^{II} : 2c : \frac{2}{3}\frac{4}{3}\frac{1}{3}, \frac{4}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}$$

$$Ni^I : 6g : \frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$$

$$Ni^{II} : 6h : x, 2x, \frac{1}{2} \mid 2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2} \mid x\bar{x}, \frac{1}{2} \mid \bar{x}, 2\bar{x}, \frac{3}{2} \mid 2x, x, \frac{3}{2} \mid \bar{x}, x\frac{3}{2} \mid$$

$$x = \frac{1}{6}$$

Die Raumgruppe ist  $D_{6h}^4$ .

Die Atomabstände sind in Tab. I zusammengestellt.

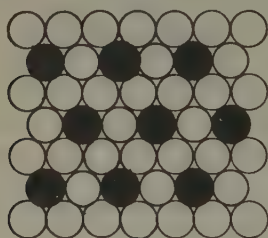
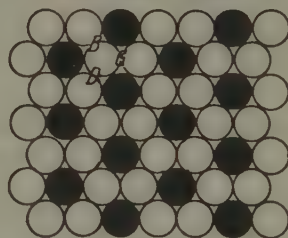
Tabelle I. Atomabstände vom  $Ni_3Ti$ .

	hat Nachbarn	im Abstand	Bemerkungen
$Ti^I$	6 $Ni$	2,548 Å	in der eigenen Schicht
	6 $Ni$	2,541	in den benachbarten Schichten
	6 $Ti$	3,600	in den benachbarten Schichten
	2 $Ti$	4,152	in Richtung der $c$ -Achse
	6 $Ti$	5,096	in Richtung der $a$ -Achse

Tabelle I (Fortsetzung).

	hat Nachbarn	im Abstand	Bemerkungen
$Ti_{II}$	6 $Ni$	2,548 Å	in der eigenen Schicht
	6 $Ni$	2,541	in den benachbarten Schichten
	6 $Ti$	3,600	in den benachbarten Schichten
	6 $Ti$	5,017	in den überbenachbarten Schichten
	(6 $Ti$ )	5,096	in Richtung der $a$ -Achse
$Ni_{II}$ u.	2 $Ti$	2,548 Å	in der eigenen Schicht
$Ni_{III}$	2 $Ti$	2,541	in den benachbarten Schichten
	4 $Ni$	2,548	in der eigenen Schicht
	4 $Ni$	2,541	in den benachbarten Schichten

b)  $Si_2Ti$ . Beim  $Si_2Ti$  ist die Übereinanderlagerung der hexagonalen Schichten etwas anderes als beim  $Ni_3Ti$ , was wohl mit der andersartigen stöchiometrischen Formel in Verbindung gebracht werden muß. Die Art der Ordnung zeigt Fig. 3.

Fig. 2. Schicht von  $Ni_3Ti$ .Fig. 3. Schicht von  $Si_2Ti$ .

Die Schichten sind nun nicht wie beim  $Ni_3Ti$  derart übereinander gelagert, daß eine dichteste K. P. (mit der Koordinationszahl 12) resultiert, sondern eine lockere mit der K. Z. 10.

Die  $Ti$ -Atome haben in der eigenen Schicht 6  $Si$ -Nachbarn. Würden die Schichten in der gleichen Weise übereinanderliegen wie in einer dichtesten K.P., dann würden sowohl von der unteren wie von der oberen Schicht je 3 weitere Nachbarn und zwar 2  $Si$  und 1  $Ti$  hinzukommen. Die Koordinationszahl würde dadurch für das  $Ti$  zwar hoch werden (K.Z. = 12), die Umgebung aber recht unsymmetrisch sein.

Die Erfahrungen der Kristallchemie haben bislang gezeigt, daß für die Geometrie der Strukturtypen zwei Prinzipien von maßgebendem Einfluß sind: 1. gute Raumerfüllung (d. h. hohe K.Z.) und 2. das Streben nach hoher Symmetrie. Hier in der Struktur des  $Si_2Ti$  scheint das zweite Prinzip von besonderem Einfluß zu sein: die Umgebung der  $Ti$ -Atome wird wesentlich symmetrischer, wenn die  $Ti$ -Atome einer jeweils höheren

Schicht nicht (wie beim  $Ni_3Ti$ ) auf 3 Atome der darunterliegenden Schicht gelagert werden, sondern nur auf 2, und zwar in die Mitte von 2  $Si$ -Atomen.

Es gibt drei verschiedene gleichartige Möglichkeiten der Übereinanderlagerung, die wir mit  $B$ ,  $C$  und  $D$  bezeichnen wollen (in Fig. 3 mit  $B$ ,  $C$ ,  $D$  kenntlich gemacht, d. h. die  $Ti$ -Atome seien auf  $B$ ,  $C$  oder  $D$  gelagert).

Nennen wir in Fig. 3 die Stellung der Kugelschicht  $A$ , so sei die Struktur in Analogie zu den dichtesten Kugelpackungen (vgl. oben) durch das folgende Schema erklärt:  $ABCD A \dots$ <sup>1)</sup>. Jedes  $Ti$  hat dann als nächste Nachbarn 10  $Si$ -Atome (6 in der eigenen, 2 in der unteren und 2 in der oberen Schicht). Jedes  $Si$  hat ebenfalls 10 nächste Nachbarn und zwar 5  $Ti$  (davon 3 in der gleichen, 1 in der unteren und 1 in der oberen Schicht) und im gleichen Abstand 5  $Si$  (davon ebenfalls 3 in der gleichen, 1 in der unteren und 1 in der oberen Schicht).

Durch die geschilderte Packungsart geht die hexagonale Symmetrie verloren und wird rhombisch, bleibt aber sehr stark pseudo-hexagonal, wie auch die gemessenen Gitterkonstanten zeigen:

$$a = 8,236 \text{ \AA}, \quad b = 4,773 \text{ \AA}, \quad c = 8,523 \text{ \AA} \text{ (pseudo-hexagonale Achse)}.$$

Bezeichnet man den Atomabstand in der Richtung der  $A$ -Achse mit  $a'$ , vernachlässigt also die Tatsache der Ordnung, dann ist

$$a = 3a', \quad a' = a/3 = 2,745 \text{ \AA}, \quad b/a' = 1,739.$$

Der entsprechende ideale Wert bei hexagonaler Symmetrie (orthohexagonale Aufstellung) wäre

$$b/a = 1,732.$$

Die Koordinaten lauten also für die kleine Zelle (d. h. ohne Berücksichtigung der Überstruktur, also  $a' = 2,745 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,773 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,523 \text{ \AA}$ ):

$$\begin{array}{cccc} | & 000, & \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, & \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, & 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}|, \\ | & \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, & \frac{2}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}, & \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}, & \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}|. \end{array}$$

Es sind also die Koordinaten des Diamantgitters.

Für die große Zelle (also unter Berücksichtigung der Überstruktur, also  $a = 8,236 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,773 \text{ \AA}$ ,  $c = \text{pseudo-hexagonale Achse} = 8,523 \text{ \AA}$ ):

8  $Ti$  in der Punktlage  $8a$  (3):

$$(000, \quad \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \quad \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \quad 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}) + 000, \quad \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$$

1) In analoger Weise kann man die (tetragonale)  $WSi_3'$ -Struktur beschreiben:  $ABAB \dots$ . Denkbar wäre gleichfalls eine trigonale Anordnung der Art:  $ABCA \dots$ .

16 Si in der Punktlage  $16c$ :

$$(000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}) + x00, \bar{x}00, \frac{1}{4} + x\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4} - x\frac{1}{4}\frac{1}{4}; \quad x = \frac{4}{12}$$

Die Raumgruppe ist  $D_{2h}^{24}$ .

Die Atomabstände gibt Tab. II.

Tabelle II. Atomabstände vom  $Si_2Ti$ .

hat Nachbarn		im Abstand	Bemerkungen
$Ti$	6 Si	2: 2,745 Å	in der eigenen Schicht (in Richtung der $A$ -Achse)
		4: 2,753	in der eigenen Schicht (diagonal)
	4 Si	2,539	in den benachbarten Schichten
	4 Ti	3,194	in den benachbarten Schichten
$Si$	2 Ti	2,753 Å	in eigener Schicht (diagonal)
	2 Si	2,753	in eigener Schicht (diagonal)
	1 Ti	2,745	in eig. Schicht (Richtung der $A$ -Achse)
	1 Si	2,745	in eigener Schicht (Richtung der $A$ -Achse)
	2 Ti	2,539	in benachbarten Schichten
	2 Si	2,539	in benachbarten Schichten

### Experimentelles.

a)  $N_3Ti$ . Die Legierung wurde erhalten durch Zusammenschmelzen der Komponenten in Tiegeln aus Pythagorasmasse unter Argon, wie der eine von uns bereits mitgeteilt hat (0)<sup>1</sup>). Dort wurde auch gefunden, daß  $Ni_3Ti$  kongruent bei etwa 1378° C schmilzt, und daß der Homogenitätsbereich kleiner als 2 Gew.-% sein dürfte.

Bemerkenswert ist der Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Ausbildung der Kristalle. Bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 2°/sec bilden sich vorwiegend hexagonale Tafeln aus, bei einer solchen von etwa 0,6°/sec hingegen vorwiegend hexagonale Säulen.

Aber sowohl Tafeln wie Säulen, die eine sehr gute Spaltbarkeit parallel zur Basis zeigen, geben bei Pulver- und Einkristallaufnahmen die gleichen Diagramme.

Alle Röntgenaufnahmen wurden mit Kupferstrahlung gemacht. Dreh- und Schwenkaufnahmen um [001] ergaben hexagonale Symmetrie. Aus den Schichtlinienabständen wurde für  $c$  ungefähr 8,25 Å gefunden. Der genaue Wert wurde aus Pulveraufnahmen (siehe unten) ermittelt. Aus den gleichen Aufnahmen ergab sich für  $a'$  ungefähr 2,52 Å. Bei langbelichteten Weißbergaufnahmen der 0. Schichtlinie waren 2 weitere,

1) Es wurde hierzu benutzt vakuumgeschmolzenes Nickel von Heräus und geschmolzenes Titan (etwa 95%) von Kahlbaum.



schwache Reflexe erkennbar, die eine Verdoppelung der  $a$ -Achse verlangen.

Die hexagonalen Kristalle waren begrenzt von einem hexagonalen Prisma. Um die Prismennormale wurde eine Schwenkaufnahme mit einem Schwenkwinkel von  $184^\circ$  hergestellt. Aus den Schichtlinienabständen ergab sich für die Translationsperiode

$$\tau = 4,40 \text{ \AA} = a' \sqrt{3}.$$

Daraus ergibt sich, daß das die Kriställchen begrenzende Prisma mit  $\{10\bar{1}0\}$  zu indizieren ist.

Die genauen Gitterkonstanten wurden aus Pulveraufnahmen mit  $NaCl$ -Eichung ermittelt. Siehe Tab. III.

Tabelle III. Pulveraufnahme von  $Ni_3Ti$ , Film Nr. Wa 1 und 1a.  
Cu —  $K_\alpha$ : 12 MA., 35 KV. Belichtungszeit: 2h. Kameradurchmesser:  
57,3 mm.

Nr. der Linie	$hkl$	$\sin^2 \varphi$ berechn.	$\sin^2 \varphi$ gemessen	Int. beob. Wa 1	$(h^2 + k^2 + l^2)q_a + l^2 \cdot q_c$
1	100	0,1216	0,1208	s <sup>-</sup>	1·0,12080
2	101	1302	1302	m	1·0,12162 + 1·0,008585
3	004	1374	1376	st <sup>+</sup>	16·0,008600
4	102	1560	1562	m—st	1·0,12181 + 4·0,008598
5	103	1989	1989	m	1·0,12163 + 9·0,008586
6	104	2590	2590	s	1·0,12167 + 16·0,008583
7	105	3363	3375	m <sup>-</sup>	1·0,12208 + 25·0,008617
8	110	3649	3655	m <sup>+</sup>	3·0,12180
9	106	4308	4320	m <sup>+</sup>	1·0,12198 + 36·0,008612
10	114	5023	5023	m <sup>+</sup>	verwaschen
11	202	5208	5205	m <sup>-</sup>	4·0,12151 + 4·0,008594
12	107	5424	5407	s—m	1·0,12121 + 49·0,008555
13	008	5496	5493	m <sup>-</sup>	64·0,008583

Daraus erhält man im Mittel für

$$q_a = 0,1216 \text{ und } q_c = 0,008587$$

Damit ergibt sich für

$$a' = 2,548 \text{ \AA} \pm 0,004; \quad c = 8,304 \text{ \AA} \pm 0,01.$$

Hieraus ergibt sich für

$$a' = 2,548 \text{ \AA} \pm 0,004$$

$$c = 8,304 \text{ \AA} \pm 0,01$$

$$c/a' = 3,259$$

$$c/2a' = 1,630$$

Wie oben schon mitgeteilt, zeigten langbelichtete Weißenbergaufnahmen Überstruktur-Reflexe (Verdoppelung der  $a$ -Achse, vgl. unten). Für die zunächst interessierende Bestimmung der Atomschwerpunktslagen konnten wir aber die Überstruktur-Effekte, mit deren Hilfe wir nachträglich die genaue Atomverteilung bestimmten, vernachlässigen.

Die Dichte wurde pyknometrisch zu 7,80 bestimmt. Daraus errechnet sich die Anzahl der Moleküle zu

$$M = 0,986 \sim 1,$$

d. h. es befinden sich 4 Atome in der Elementarzelle (mit der kleinen  $A$ -Achse,  $a' = 2,548 \text{ \AA}$ ).

Weißenbergaufnahmen (0. Schichtlinie) um die Prismennormale lieferten die  $(00l)$ -Reflexe.  $00l$  reflektierte nur, wenn  $l$  durch 4 teilbar ist. Daraus folgt, daß die Struktur aus gleichbesetzten Schichten, parallel der Basis  $(00l)$ , besteht, die unter sich einen Abstand von  $c/4$  haben. Unter »gleichbesetzt« ist zu verstehen, daß in jeder Schicht gleiche Massen liegen müssen, d. h. also in jeder Schicht muß das Verhältnis der  $Ti$ -Atome zu den  $Ni$ -Atomen gleich 1 : 3 sein. Und es folgt weiter, daß sich in jeder Schicht pro kleine Zelle 1 Atom befinden muß.

Aus Symmetriegründen müssen für jedes der 4 Atome in der Zelle die  $x$ - und  $y$ -Koordinaten entweder

$$00 \text{ oder } \frac{1}{4} \frac{3}{4} \text{ oder } \frac{3}{4} \frac{1}{4} \text{ sein.}$$

Es kommen daher nur folgende Anordnungen in Frage:

1. Alle Atome haben gleiche  $x$  und  $y$ -Werte, z. B.  $000 | 00\frac{1}{4} | 00\frac{1}{2} | 00\frac{3}{4} |$
2. 3 Atome haben gleiche  $x$  und  $y$ -Werte, z. B.  $000 | 00\frac{1}{4} | 00\frac{1}{2} | \frac{3}{4}\frac{3}{4}$
3. 2 Atome haben gleiche  $x$  und  $y$ -Werte.

$$\text{a) } 000 | 00\frac{1}{4} | \frac{1}{4}\frac{3}{4} | \frac{3}{4}\frac{1}{4} |$$

$$\text{b) } 000 | 00\frac{1}{4} | \frac{1}{4}\frac{1}{4} | \frac{1}{4}\frac{3}{4} |$$

$$\text{c) } 000 | \frac{1}{4}\frac{3}{4} | 00\frac{1}{4} | \frac{1}{4}\frac{1}{4} |$$

$$\text{d) } 000 | \frac{1}{4}\frac{1}{4} | 00\frac{1}{4} | \frac{3}{4}\frac{3}{4} |$$

Weitere scheinbar mögliche Fälle lassen sich durch eine Koordinatentransformation in die vorstehenden überführen.

Fall 1 ist unmöglich, denn er würde einfach einer Zelle mit einer  $c$ -Achse entsprechen, die 4fach kleiner ist als gemessen wurde.

Fall 2 ist wegen der berechneten und beobachteten Intensitäten unmöglich. Ebenso

Fall 3a und Fall 3b. Siehe Tab. IVa und IVb.

Fall 3c ist unmöglich, denn er würde einer Zelle mit einer  $c$ -Achse

Tabelle IVa. Intensitäten der 4 möglichen Anordnungen, verglichen mit Pulveraufnahme Wa 48.

$hkl$	Int. <sub>1</sub>	Int. <sub>2a</sub>	Int. <sub>3b</sub>	Int. <sub>3d</sub>	Int. beob. Wa 48
100	18,5	6,9	52,3	7,1	s
101	5,1	20,3	115,3	39,0	m-st
102	52,3	14,8	0,0	84,1	stst
103	0,8	0,0	8,1	18,8	m
104	10,5	3,9	28,3	3,9	s <sup>+</sup>
105	0,9	3,9	22,4	7,5	m <sup>-</sup>
106	9,3	5,0	0,0	14,8	m
200	8,0	0,7	0,6	0,7	—
201	0,5	12,2	1,2	4,1	Koinzidenz
202	3,3	3,8	0,0	11,2	s-m

Tabelle IVb. Intensitäten der 4 möglichen Anordnungen, verglichen mit Drehaufnahme Wa 4.

$hkl$	Int. <sub>1</sub>	Int. <sub>2a</sub>	Int. <sub>3b</sub>	Int. <sub>3d</sub>	Int. beob. Wa 4
100	6,2	2,3	17,5	2,4	m
101	0,8	3,4	19,2	6,5	m-st
102	8,7	2,5	0,0	14,1	st
103	0,1	0,0	1,3	3,1	m <sup>+</sup>
104	1,7	0,7	4,7	0,7	m <sup>-</sup>
105	0,2	0,7	3,7	1,3	{ auf dem Film nicht beobachtbar
106	1,5	0,8	0,0	2,5	
200	2,6	0,2	0,1	0,2	s
201	0,1	2,0	0,2	0,7	m <sup>-</sup>
202	0,6	0,6	0,0	1,9	m

entsprechen, die halb so groß wäre als gemessen wurde, d. h. aber alle  $hkl$  mit  $l = \text{ungerade}$  müßten ausgelöscht sein.

Es bleibt damit als einzig möglicher Fall 3d. Tab. IVa und IVb zeigen, daß die Intensitäten der Flächen ( $h0l$ ) nur im Fall 3d den gemessenen Gang zeigen. Eine Berechnung der Intensitäten des Falles 3d für die sämtlichen Flächen zeigt Tab. V.

Eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten liegt vor, wenn man dafür sorgt, daß bei Pulveraufnahmen die Pulverteilchen statistisch ungeordnet liegen. Es wurde nämlich folgende merkwürdige Erscheinung beobachtet:

Trotzdem das  $Ni_3Ti$  spröde ist und sich gut pulvern läßt und zwar in mehr oder weniger isometrische Körnchen, wirkt sich die bereits oben erwähnte Spaltbarkeit der Verbindung bei der Herstellung des Präparates (Pulver in Gelatineröhrchen von 0,8 mm Durchmesser) derart aus, daß sich die Basisebenen bevorzugt parallel der Gelatineröhrchen-

Tabelle V. Pulveraufnahme von  $Ni_3Ti$ . Vergleich der beobachteten Intensitäten des mit Kollolit präparierten  $Ni_3Ti$ -Pulvers mit den berechneten Intensitäten, Film Nr. Wa 48.

$Cu - K_\alpha$ : 12 MA., 35 KV. Belichtungszeit: 2<sup>h</sup>.

Nr. der Linie	$hkl$	$\sin^2 \varphi_{\text{berechn.}}$	$\sin^2 \varphi_{\text{beob.}}$	Int.-beob.	Int.-berechn.
1	100	0,0304			2,9
	002	0344			0
	101	0390			12,4
	102	0648			19,9
	003	0773			0
	110	0912			11,8
	111	0998			0
	103	1077			5,0
	200	1216	0,1208	s	112,5
	112	1256			0
2	201	1302	1302	m-st	615,3
3	004	1374	1376	m	490,0
4	202	1560	1562	stst	1346,5
5	104	1678			0,6
	113	1685			0
	203	1989	1989	m	299,4
	120	2128			0,2
	005	2147			0
	121	2214			1,1
	114	2286			5,6
	105	2451			0,9
	122	2472			2,7
	204	2590	2590	s <sup>+</sup>	62,0
	300	2736			2,1
	301	2822			0
6	123	2901			0,7
	115	3059			0
	302	3080			0
	006	3091			0
	205	3363	3375	m <sup>-</sup>	119,0
	106	3395			1,6
	124	3502			0,2
	303	3509			0
	220	3649	3655	m <sup>+</sup>	271,5
	221	3734			0
	130	3953			0,1
	222	3992			0
7	116	4003			0
	131	4039			0,5
	304	4110			2,1



Tabelle V (Fortsetzung).

Nr. der Linie	$hkl$	$\sin^2 \varphi_{\text{berechn.}}$	$\sin^2 \varphi_{\text{beob.}}$	Int.beob.	Int.berechn.
	007	4208			0
	125	4275			0,4
	132	4296			1,1
9	206	4308	4320	m	236,0
	223	4421			0
	107	4512			0,3
	133	4725			0,3
	400	4865			11,2
	305	4883			0
	401	4951			66,0
10	224	5023	5023	m	340,5
	117	5120			0
11	402	5208	5205	s—m	185,8
	126	5220			0,9
	134	5327			0,1
12	207	5424	5407	s <sup>+</sup>	60,3
13	008	5496	5493	s	52,6

achse einregeln. Dies hat zur Folge, daß in der Pulveraufnahme die Reflexe  $hkl$  mit  $l \gg h + k$  bzgl. ihrer Intensität stark bevorzugt erscheinen (vgl. Tab. III mit V). Sorgt man für die Beseitigung des die Intensität fälschenden Regelungseffektes, so erhält man eine gute Über-

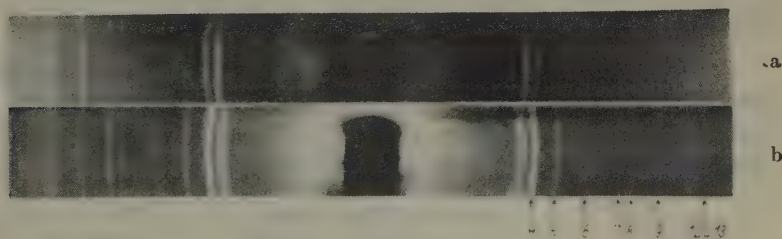


Fig. 4. 4a zeigt eine Pulveraufnahme von  $Ni_3Ti$  mit Regelungseffekt, der bei der Pulveraufnahme 4b ausgeschaltet wurde (vgl. den Text). Man erkennt deutlich, daß in 4a die Intensität der Linie 3 (Reflex 004) und Linie 13 (Reflex 008) wesentlich größer relativ zu den anderen ist als in 4b. Vergleiche dazu die Tabelle III und V.

einstimmung der berechneten und gemessenen Intensitäten. Vgl. hierzu die Fig. 4a und 4b.

Die Einregelung der Körnchen in das Gelatinestäbchen haben wir auf folgende Weise ausgeschaltet: das feine Pulver wurde in eine leicht

zu verflüssigende und im kalten Zustande muschelig brechende Masse (Harz, speziell Kollolit) eingeschmolzen. Diese Masse wurde dann zerstoßen und in Lithiumglaskapillaren von 0,5 mm Durchmesser gefüllt. Das so hergestellte Präparat wurde während der Aufnahme gedreht.

b)  $Si_2Ti$ . Die Legierung wurde in gleicher Weise hergestellt, wie beim  $Ni_3Ti$  beschrieben wurde. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei  $1470^\circ$ . Das benutzte Silizium von hohem Reinheitsgrad<sup>1)</sup> wurde uns in außerordentlich freundlicher Weise von Herrn Dr. W. Kroll, Luxemburg, zur Verfügung gestellt.

Die Existenz des Titandisilizides  $Si_2Ti$  wurde bereits von Hönigsmid (4) nachgewiesen. Er deutete die erhaltenen Kristalle tetragonal. Die von uns aus der Schmelze erhaltenen Kristalle waren etwa 1 mm groß, metallisch glänzend, von weißgrauer Färbung. Sie waren begrenzt von Bipyramiden, die sich bei reflexionsgoniometrischer Vermessung als rhombisch (pseudotetragonal) erwiesen. Bezogen auf die röntgenographisch ermittelten Achsen handelt es sich um  $\{111\}$ . Es wurden folgende Winkel gemessen:

$$\begin{aligned} [101]/[\bar{1}0\bar{1}] &= 88^\circ 10' \\ (111)/(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) &= 77^\circ 48'. \end{aligned}$$

Daraus berechnet man das goniometrische Achsenverhältnis zu

$$a : b : c = 1,73 : 1 : 1,79.$$

Die ungefähre Größe der Achsen wurde aus den Schichtlinienabständen der entsprechenden Drehkristallaufnahmen ermittelt. Die endgültigen genaueren Werte erhielten wir aus Pulveraufnahmen mit  $NaCl$ -Eichung. Es ergab sich (siehe Tab. VI)

$$\begin{aligned} a &= 8,236 \text{ \AA} \pm 0,006 \\ b &= 4,773 \text{ \AA} \pm 0,004 \\ c &= 8,523 \text{ \AA} \pm 0,006 \\ a : b : c &= 1,726 : 1 : 1,786. \end{aligned}$$

Für die Ermittlung der Atomlagen war wesentlich, daß alle Reflexe  $hkl$  mit  $h \equiv 0 \pmod{3}$  nur sehr schwach oder gar nicht beobachtet wurden (sowohl auf Dreh- wie auf Weissenberg- und Pulveraufnahmen). Hierfür gibt es zwei Erklärungen:

1. In ein Gitter mit der  $A$ -Achse  $a' = a/3$  ist mit einer Periode

---

1) Etwa 99%;  $Al$ : 0,24%;  $Fe$ : 0,42%.

Tabelle VI. Pulveraufnahme von  $Si_2Ti$ .  $Cu-K_\alpha$ : 12 MA., 35 KV. Belichtungszeit: 1<sup>30</sup> h. Kameradurchmesser: 57,3 mm. Film Nr. Wa 23 u. 24.

Nr.d. Linie	$hkl$	$\sin^2 \varphi$ ber.	$\sin^2 \varphi$ beob.	Int. beob.	Int. ber.	$h^2 \cdot q_a$	$+ k^2 \cdot q_b$	$+ l^2 \cdot q_c$
	202	0,0675			5,0			
	113	1081			2,4			
1	311	1127	0,1128	st	67,3	9·0,008736 + 1·0,026018 +		1·0,008160
2	004	1304	1304	m	26,6			16·0,008150
3	022	1366	1365	m-st	48,5		4·0,025963 +	4·0,008162
	400	1397			0,7			
	220	1389			1,4			
4	Fremdlinie			ss				
5	313	1779	1783	m <sup>+</sup>	31,8	9·0,008749 + 1·0,026057 +		9·0,008172
	115	2385			0,5			
6	Fremdlinie			ss				
7	131	2508	2511	ss	0,5	1·0,008737 + 9·0,026022 +		1·0,008163
	511	2524			0,4			
8	224	2693	2682	ss	0,8			
	404	2701			0,4			
	422	2763			0,8			
9	315	3084	3084	m	12,7	9·0,008714 + 1·0,025959 +		25·0,008161
	133	3161			0,3			
	513	3176			0,3			
10	331	3207	3202	m	11,7	9·0,008710 + 9·0,025966 +		1·0,008152
	206	3284			0,3			
11	602	3469	3475	m <sup>+</sup>	10,4	36·0,008745		
12	333	3859	3853	m	8,6	9·0,008706 + 9·0,025935 +		9·0,008170
13	026	3975	3974	m <sup>-</sup>	8,2		4·0,025995 +	36·0,008155
14	040	4159	4173	m <sup>+</sup>	3,8			
	620	4183			7,6		verwaschen	
	117	4342			0,2			
14a	135	4465	4459	ss <sup>-</sup>	0,2			
	515	4480			0,2			
14b	531	4604	4602	ss <sup>-</sup>	0,2			
	711	4619			0,2			
14c	Fremdlinie			ss <sup>-</sup>				
15	317	5040	5039	sm	5,8	9·0,008729 + 1·0,025981 +		49·0,008151
16	335	5163	5143	s-m	5,6	9·0,008693 + 9·0,025893 +		25·0,008122
17	008	5217	5203	s	2,8			64·0,008130
	533	5256			0,1			
	713	5271			0,1			
	426	5371			0,2		unscharf	
18	044	5464	54 2	m <sup>+</sup>	5,4			
	624	5487			10,9			
	800	5587			0,1			

$$q_a = 0,008730; \quad q_b = 0,025996; \quad q_c = 0,008152$$

$$a = 8,236 \text{ \AA} \pm 0,006; \quad b = 4,773 \text{ \AA} \pm 0,004; \quad c = 8,523 \text{ \AA} \pm 0,006$$

von  $a$  etwas eingelagert, bzw. es fehlt etwas, was massenmäßig von untergeordneter Bedeutung ist. Oder

2. Die Struktur ist aufzufassen als Überstruktur eines Gitters von kleinerer Zelle und zwar der Zelle

$$a' = a/3 = 2,746 \text{ \AA}, \quad b = 4,773 \text{ \AA}, \quad c = 8,523 \text{ \AA}.$$

Bestimmen wir zunächst die Atomanordnung in dieser kleinen Zelle. In ihr befinden sich  $7,85 \sim 8$  Atome. Diese Anzahl wird unter Benutzung der von Hönigschmid (4) angegebenen und von uns ebenfalls ermittelten Dichte = 4,02 errechnet.

Für diese kleine Zelle mit 8 Atomen wurden folgende Auslöschungen beobachtet:

1.  $hkl$  ist ausgelöscht, wenn die Indizes gemischt sind,
  2.  $h00$  reflektiert nur bei  $h \equiv 0 \pmod{4}$
- |       |   |   |   |                       |
|-------|---|---|---|-----------------------|
| $0k0$ | » | » | » | $k \equiv 0 \pmod{4}$ |
| $00l$ | » | » | » | $l \equiv 0 \pmod{4}$ |

Diese Auslöschungen werden nur von der 8zähligen Punktlage des Diamantgitterkomplexes (in diesem Fall rhombisch deformiert) erklärt. Die 8 Atome der kleinen Zelle müssen sich also in der folgenden Punktlage befinden:

$$000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{3}{2}\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\frac{3}{2}\frac{1}{2}.$$

Um die erwähnten Auslöschungen zu erklären, werden also sämtliche Atome benötigt, die sich nach der Dichtebestimmung in der Zelle befinden. Zur Erklärung der sehr schwachen »Überstruktur-Reflexe« kann also nicht angenommen werden, daß einige überschüssige Atome in das Gitter mit der Periode der 3fachen  $A$ -Achse ( $a = 3a'$ ) eingelagert werden. Auch die andere unter 1. angedeutete Möglichkeit kann aus Intensitätsgründen ausgeschlossen werden. (Es bliebe formal noch zu diskutieren folgender Fall: die 8zählige Punktlage wird nicht vollständig besetzt, z. B. es verteilen sich nur 6 Atome rein statistisch auf die 8zählige Punktlage, während die übrigen 2 sich in Form eines Gitters mit verdreifachter  $A$ -Achse sich einlagern müßten. Diese nur der Vollständigkeit wegen angeführte Möglichkeit würde aber zu Atomabständen führen, die nur etwa halb so groß wären wie die bislang experimentell ermittelten und würden auch jeglicher kristallchemischer Erfahrung derart widersprechen, daß auf eine eingehende Diskussion verzichtet werden muß.)

Es bleibt daher für die Erklärung der schwachen »Überstruktur-Reflexe« nur die Möglichkeit geordneter Verteilung. Die Überstruktur-



reflexe führen, wie schon gesagt, auf eine verdreifachte  $A$ -Achse. Die  $Ti$ - und  $Si$ -Atome sind also nicht statistisch ungeordnet, sondern geordnet in folgender Weise:  $\dots Ti Si Si Ti Si Si Ti \dots$ , was ohne weiteres die Verdreifachung der Achse erklärt. (Vgl. dazu Fig. 3.)

Die mit dieser Atomanordnung berechneten Intensitäten stimmen sehr gut mit den gemessenen überein (siehe Tab. VI).

Die Struktur ist also aufzufassen als ein rhombisch deformierter Diamantgitterkomplex (daher auch die höhere Koordinationszahl 10), der von den Titan- und Siliziumatomen nicht statistisch ungeordnet, sondern unter Verdreifachung der  $A$ -Achse geordnet, besetzt wird.

### Schluß.

Für die Bestimmung der Strukturen war es zweckmäßig, sie als Überstrukturen von einfachen Kugelpackungen aufzufassen. Wenn man von »Überstrukturen« spricht, wünscht man jedoch meist zum Ausdruck zu bringen, daß es sich um einen Mischkristall handelt, bei dem die statistische Unordnung in einen geordneten Zustand übergegangen ist. Als derartiges Beispiel sei  $Mg_3Cd$  genannt, welches nach Dehlinger (2) bei hoher Temperatur ungeordnet und bei tiefer Temperatur geordnet ist.

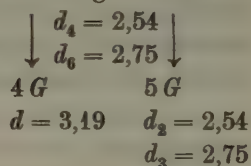
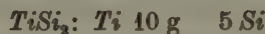
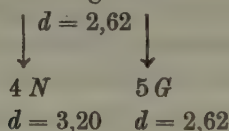
In gleicher Weise wie das geordnete  $Mg_3Cd$  kristallisiert das  $Ni_3Sn$ , dessen Bauplan wir zum Vergleich mit der  $Ni_3Ti$ -Struktur im folgenden anführen:

$Ni_3Sn$ : $Sn$ 12 g	4 $Ni$	$Ni_3Ti$ : $Ti$ 12 g	4 $Ni$
$\downarrow d = 2,63$	$\downarrow$	$\downarrow d = 2,55$	$\downarrow$
6 $G$	8 $G$	6 $G$	8 $G$
$d = 3,71$	$d = 2,63$	$d = 3,60$	$d = 2,55$

Die geringfügigen Unterschiede der beiden Typen, die von der gleichen Art sind wie die Unterschiede zwischen dem  $MgZn_2$ - und  $MgNi_2$ -Typ (5), sind im ersten Teil der Arbeit ausführlich beschrieben worden. Wenn auch die Atomanordnungen in den Strukturen des  $Mg_3Cd$  und  $Ni_3Sn$  vollkommen gleich sind, ist doch die kristallchemische Stellung erheblich verschieden. Wenn man nämlich zur Charakterisierung fester Phasen den von P. Niggli (6) definierten Begriff der Kristallart verwendet, ergibt sich folgendes: das  $Mg_3Cd$  ist mit dem  $Mg$  insofern kristallartig verbunden, als man durch Temperaturerhöhung und Konzentrationsänderung kontinuierlich vom  $Mg_3Cd$  zum  $Mg$  gelangen kann. Für das  $Ni_3Sn$  gilt das Analoge nicht. Die Phase tritt praktisch nur bei der Zusammensetzung  $Ni_3Sn$  auf. Es tritt hier also viel deutlicher ein »Verbindungscharakter« in Erscheinung.

Mehr tritt der Verbindungscharakter beim  $Ni_3Ti$  hervor. Die Struktur des  $Ni_3Ti$  ist zwar derjenigen des  $Ni_3Sn$  ähnlich (wie auch aus den Bauplänen ersichtlich ist), ist aber, wie im ersten Teil der Arbeit gezeigt wurde, etwas komplizierter.

Betrachtet man das  $Si_2Ti$ , so tritt der Verbindungscharakter wieder um einen Schritt mehr in Erscheinung. Es machen sich hier bereits Kräfte bemerkbar, welche zu einer Verminderung der Koordinationszahl, nämlich zu einer K.Z. 10 führen. Man wird diese Phase wohl kaum noch als Überstruktur im herkömmlichen Sinne (»Überstruktur eines Mischkristalles«) auffassen wollen, was formal, wie im 2. Teil der Arbeit ausinandergesetzt wurde, durchaus möglich ist, sondern bereits als Vertreter einer typischen metallischen Verbindung. Das gleiche gilt für die bereits bekannten Phasen  $Si_2W$  und  $Si_2Mo$ . Als Hinweis auf die oben erwähnte Ähnlichkeit der Strukturen des  $MoSi_2$  und  $TiSi_2$  mögen die Baupläne gelten:



### Zusammenfassung.

Es wurden die beiden neuen Strukturtypen des  $Ni_3Ti$  und  $Si_2Ti$  beschrieben und die Atomlagen mitgeteilt.

$Ni_3Ti$  läßt sich formal beschreiben als Überstruktur einer dichtesten Kugelpackung.

$Si_2Ti$  läßt sich formal beschreiben als Überstruktur einer Kugelpackung mit der Koordinationszahl 10.

Es wurden die Beziehungen zu anderen Strukturen ( $Mg_2Cd$ ,  $Ni_3Sn$ ,  $Si_2Mo$  und  $Si_2W$ ) erörtert.

Es wurde ein bei der Strukturbestimmung des  $Ni_3Ti$  die Intensitäten stark fälschender Regelungseffekt festgestellt. Eine Methode zur Beseitigung dieses Effektes wurde mitgeteilt.

Wir danken der deutschen Forschungsgemeinschaft, daß sie die Durchführung der Arbeit durch Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (W.) ermöglicht hat.

### Schrifttum.

- O. R. Vogel, u. H. J. Wallbaum, Das System Eisen-Nickel- $Ni_3Ti$ - $Fe_2Ti$ . Arch. Eisenhüttenw. 12 (1938/39) 299—304.

1. H. Witte, u. H. J. Wallbaum, Z. Metallkde 30 (1938) 100—102.
2. P. Rahlfs, Metallwirtsch. 16 (1937) 343; Die Struktur des  $Ni_2Sn$  ist die gleiche wie die zuerst beim  $Mg_2Cd$  von U. Dehlinger gefundene. (Z. anorg. Chem. 194 (1930) 223.)
3. Intern. Tabell. z. Best. v. Kr.Str., Bornträger, Berlin 1935.
4. O. Hönigschmid, C. R. Acad. Sc., Paris 143 (1906) 224 und Ref. Chem. Zbl. 1906 II, S. 853.
5. F. Laves, u. H. Witte, Metallwirtsch. 14 (1935) 645.
6. Der feste Körper. Hirzel, Leipzig 1938, S. 7. P. Niggli, »Mineralogische Probleme der Kristallstruktur: Jede Kristallart entspricht einer kristallisierten Phase, und zu ein und derselben Kristallart ist alles zu rechnen, was sich phänomenologisch kontinuierlich ineinander überführen läßt bzw. als zusammenhängende Serie in Erscheinung tritt. Variabel sind Temperatur, Druck, spezielle Zusammensetzung.«

Göttingen: 22. Dezember 1938. Mineralog. Institut der  
Universität.

Eingegangen den 5. Januar 1939.

---

# Elastische Eigenschwingungen von Kristallen bei gemischten Randbedingungen<sup>1)</sup>.

Von H. Wierzejewski, Breslau.

## Einleitung.

Die Eigenschwingungen elastischer fester Körper haben in neuerer Zeit — insbesondere durch die schnelle Entwicklung der Ultraschallforschung — große praktische Bedeutung erlangt<sup>2)</sup>. Trotzdem ist es bisher erst in einzelnen Fällen gelungen, vollständige Eigenschwingungssysteme aufzustellen. Für Kristalle sogar nur in einem einzigen Falle, nämlich dem des Würfels bei gemischten Randbedingungen<sup>3)</sup>.

Nachdem Sommerfeld in einer Vorlesung 1912/13 diese Aufgabe für den isotropen Würfel gelöst hatte, zeigte Ortway, daß man auch für Kristalle gewisser Kristallsysteme in gleicher Weise das vollständige System der Eigenschwingungen erhält, wenn die Berandung der elastischen Symmetrie des Kristalls entsprechend orientiert ist.

Die Sommerfeld-Ortwayschen Lösungen sind von besonderer Einfachheit. Dies wird am deutlichsten, wenn man sie auflöst in Überlagerungen laufender elastischer ebener Wellen<sup>4)</sup>. Dann zeigt sich:

- |   |   |     |
|---|---|-----|
| <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Die Ausbreitungsvektoren, also Ausbreitungsrichtungen und Wellenlängen der beteiligten elastischen ebenen Wellen sind unabhängig von den Elastizitätskonstanten. (Diese gehen nur in ihre Beziehung zu Schwingungspolarisation und Schwingungsfrequenz ein<sup>5)</sup>.)</li> <li>2. Die einzelne Eigenschwingung ist aus endlich vielen ebenen Wellen aufgebaut.</li> </ol> | } | (A) |
|---|---|-----|

Physikalisch bedeutet (A), daß die ebenen Wellen an den Berandungsebenen reine reguläre Reflexionen ihrer Ausbreitungsrichtungen erfahren,

1)  $D_2$ .

2) Von den zahlreichen hierher gehörigen Arbeiten seien besonders die Experimente von Schaefer-Bergmann erwähnt, deren Theorie von Fues-Ludloff und von H. Mueller gegeben wurde, weil dieselben den Anlaß zur Anfertigung der vorliegenden Dissertation bildeten (s. Literaturverzeichnis).

3) Über die verschiedenen Arten von Randbedingungen vergleiche man Abschnitt 2.

4) Ortway schreibt die Lösungen als Produkte von trigonometrischen Funktionen.

5) Weil jede einzelne ebene Welle den Bewegungsgleichungen genügen muß.



ohne daß dabei auch »gebrochen reflektierte« Wellen auftreten<sup>1)</sup>. Dies ist nur möglich (Abschnitt 2) bei gemischten Randbedingungen. Es liegt daher nahe, die bei diesen vorhandenen Möglichkeiten einmal vollständig zu untersuchen. Dabei läßt sich die von Ortvey behandelte Aufgabe nach zwei Richtungen erweitern: Erstens wird man nach allen Berandungsformen fragen, für die es Eigenschwingungen vom Typus (A) gibt (und dabei auch »offene« Berandungen, z. B. die unendliche Platte, berücksichtigen); zweitens wird man nicht nur für die ganze Berandung gemischte Randbedingungen I. oder II. Art vorgeben, sondern auch, falls es möglich ist, für einen Teil der Berandung gemischte Randbedingungen I. und für den übrigen Teil II. Art. Wir setzen uns daher zum Ziel der Arbeit, für alle möglichen offenen und geschlossenen Berandungsformen bei allen möglichen Kombinationen gemischter Randbedingungen I. und II. Art die zugehörigen, vollständigen Eigenschwingungssysteme vom Typus (A) (als die einfachst möglichen) aufzustellen.

Durch (A) ist schon angedeutet die zur Behandlung der Aufgabe zu verwendende Methode: Aufbau der Eigenschwingungen aus laufenden elastischen ebenen Wellen.

Da es sich hierbei nur um Summen von ebenen Wellen handelt, gehen wir aus von folgender Definition: Eigenschwingung heißt eine Summe von laufenden ebenen Wellen einer Frequenz, wenn sie den Bewegungsgleichungen und den Randbedingungen genügt und sich nicht mehr in einfachere Summen mit ebendenselben Eigenschaften zerlegen läßt.

Bemerkung: Diese Definition entspricht der Auffassung, daß die laufende ebene Welle den »einfachsten« Schwingungsvorgang darstellt. Man könnte ebenso gut auch die stehenden ebenen Wellen als »einfachste« Aufbauelemente ansehen<sup>2)</sup> und dementsprechend die kleinsten Summen stehender Wellen als Eigenschwingungen definieren. Für gewisse Berandungsformen sind, wie sich später zeigen wird<sup>3)</sup>, die Eigenschwingungssysteme, die aus den beiden Definitionen folgen, identisch. Auch bei Benutzung laufender Wellen bekommt man dann nämlich Eigenschwingungen, die sich aus stehenden Wellen zusammensetzen, weil in ihnen mit jeder laufenden Welle zugleich die gegenlaufende enthalten ist. (»Stehende« Eigenschwingungen.)

Für andere Berandungsformen aber sind die beiden Definitionen nicht mehr äquivalent. Bei Benutzung stehender Wellen bekommt man »stehende« Eigenschwingungen. Bei Benutzung laufender Wellen dagegen bekommt man jetzt Eigenschwingungen, in denen zu jeder laufenden Welle die gegenlaufende nicht vorhanden ist, und die ich daher als »laufende« Eigenschwingungen bezeichne. Die

1) Jede gebrochene Reflexion würde nämlich die Elastizitätskonstanten in die Reflexionsrichtung hineinbringen.

2) Eine laufende Welle läßt sich immer zerlegen in 2 stehende und umgekehrt.

3) Abschnitt 4.

Gegenwellen für sich bilden dann ebenfalls eine Eigenschwingung. Da sich aus laufender und gegenlaufender Eigenschwingung durch Bildung von Summe und Differenz stets stehende Eigenschwingungen bestimmen lassen und umgekehrt, sind die beiden Systeme der laufenden und der stehenden Eigenschwingungen einander mathematisch völlig gleichwertig.

### 1. Elastische Wellen im unendlichen Kristall.

Mit den Bezeichnungen: Ortsvektor  $\mathbf{r} = (x_1, x_2, x_3)$ , Verschiebungsvektor  $\mathbf{s} = (s_1, s_2, s_3)$ , Deformationstensor  $\sigma = [\nabla \mathbf{s}]_{\text{sym}}$ , Spannungstensor  $\Pi = \Pi_{\text{sym}}$ <sup>1)</sup> ergibt sich der Spannungsvektor  $\mathfrak{L}$ , d. h. die Kraft, die auf die Flächeneinheit mit äußerer Normale  $\mathbf{n}$  von außen her ausgeübt wird, zu

$$\mathfrak{L} = [\mathbf{n}, \Pi] = [\Pi, \mathbf{n}], \quad (1)$$

und die elastische Ausschwingung  $\mathbf{s}$  gehorcht der Bewegungsgleichung

$$\rho \ddot{\mathbf{s}} = [\nabla, \Pi] \quad (\rho = \text{Dichte}). \quad (2)$$

Führt man vorübergehend das elastische Potential ein:

$$\varphi = \frac{1}{2} \sum_{i, k, m, n} \Gamma_{ikmn} \sigma_{ik} \sigma_{mn}, \quad (3)$$

in welchem (ohne Beschränkung der Allgemeinheit) dem Tensor vierter Stufe  $\Gamma$  der Elastizitätskonstanten die Symmetriebedingungen  $\Gamma_{ikmn} = \Gamma_{kimn} = \Gamma_{iknm} = \Gamma_{mnik}$  zugeschrieben werden sollen, so folgt als Ausdruck des Hookeschen Gesetzes:

$$\Pi_{ik} = \sum_{m, n} \Gamma_{ikmn} \sigma_{mn} = \sum_{m, n} \Gamma_{ikmn} \frac{\partial s_n}{\partial x_m} \quad (4)$$

und daher aus (2) die Bewegungsgleichungen:

$$\rho \ddot{s}_k = \sum_{i, m, n} \Gamma_{ikmn} \frac{\partial^2 s_n}{\partial x_i \partial x_m} \quad (5)$$

In diesen Gleichungen sind die Materialkonstanten  $\Gamma_{ikmn}$  enthalten!

Setzt man ebene Wellen an:

$$\mathbf{s} = \mathfrak{A} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t - \varphi), \quad (6)$$

wobei

$\mathbf{k} = k \mathbf{n} = \omega/v \mathbf{n} = 2\pi/\lambda \mathbf{n}$  = Ausbreitungsvektor;  $\mathfrak{A} = A \mathbf{a}$  = Amplitude;  
 $\mathbf{a}$  = Polarisationsvektor ( $|\mathbf{a}| = 1$ ) (7)

<sup>1)</sup> Es ist  $\alpha_{\text{sym}} = \frac{1}{2}(\alpha + \bar{\alpha})$ , wobei  $\bar{\alpha}_{ik} = \alpha_{ki}$ ; weiterhin werden durch einfache (doppelte) eckige Klammern Vektoren (Tensoren 2. Stufe) angedeutet, z. B.

$$[\alpha, \mathbf{a}]_i = \sum_k \alpha_{ik} a_k; [\alpha, \alpha]_i = \sum_k \alpha_{ik} \alpha_{ki} = \sum_k \bar{\alpha}_{ik} \alpha_k = [\bar{\alpha}, \alpha]_i$$

$$[\mathbf{a}, \mathbf{b}]_{ik} = a_i b_k; [\nabla, \mathbf{b}]_{ik} = \frac{\partial b_k}{\partial x_i}$$

so folgen die Amplitudengleichungen

$$\sum_{i, m, n} \Gamma_{ikmn} k_i k_m a_n - \rho \omega^2 a_k = 0. \quad (8)$$

Aus ihnen bestimmen sich nur dann die Verhältnisse dreier Amplitudenkomponenten  $a_1 : a_2 : a_3$ , wenn die Determinante verschwindet. Führt man einen Tensor  $\beta$  ein durch:

$$\beta_{kn} = \sum_{i, m} \Gamma_{ikmn} n_i n_m = \beta_{nk}, \quad (9)$$

so kann (8) geschrieben werden:

$$[k^2 \beta, a] - \rho \omega^2 a = 0, \quad (10)$$

und die zugehörige Determinantenbedingung wird:

$$|k^2 \beta - \rho \omega^2 1| = 0 \quad (10')$$

Als Gleichung für  $k$  bei variablem  $n$ , bzw.  $\beta$  aufgefaßt, bedeutet dies die Gleichung der Ausbreitungsfläche (für  $\omega = 1$  Indexfläche).

Durch Division mit  $k^2$  entsteht aus (10):

$$[\beta, a] - \rho v^2 a = 0 \quad (11)$$

und aus (10') die Bedingung für  $v$  zu gegebenem  $n$ :

$$|\beta - \rho v^2 1| = 0, \quad (11')$$

d. h. die Gleichung der Normalenfläche.

Als Lösungen von (10'), (11') gibt es 3 verschiedene  $k^2$ ,  $v^2$  und zu jedem  $k^{(j)}$ ,  $v^{(j)}$  passend eine Amplitudenhaupttrichtung  $a_1^{(j)} : a_2^{(j)} : a_3^{(j)}$  aus (11).

Der symmetrische Tensor  $\beta$  bildet nach (11) jede der möglichen Amplitudenhaupttrichtungen  $a^{(j)}$  in ihre eigene Richtung ab und vergrößert dabei den Betrag auf das  $\rho v^{(j)2}$ -fache. Daraus folgt, daß die  $a^{(j)}$ -Richtungen in die Hauptachsen des  $\beta$ -Ellipsoids<sup>1)</sup>

$$(\beta \llbracket r r \rrbracket) \equiv \sum_{ik} \beta_{ik} x_i x_k = 1 \quad (12)$$

fallen, und daß die Normalengeschwindigkeiten  $v^{(j)}$  aus den Hauptachsenlängen  $|r^{(j)}|$  gefunden werden können:

$$\rho v^{(j)2} = \frac{1}{r^{(j)2}}. \quad (12')$$

Die beiden Beziehungen (12) (12') können dazu dienen, um zu jeder Normalenrichtung  $n$  die zugehörigen Polarisationen  $a$  und Schallgeschwindigkeiten  $v$  zu bestimmen<sup>2)</sup>, wobei der Tensor  $\beta$  selbst aus (9)

1) Es heißt daher auch Polarisationsellipsoid. Man erhält es direkt aus dem doppelten elastischen Potential  $2\varphi$ , wenn man dort  $\partial s_k / \partial x_i$  ersetzt durch  $n_i x_k$ . Da  $\varphi$  nur positive Werte annimmt, ist die Fläche (12) immer ein Ellipsoid.

2) C. Runge, »Numerische Berechnung der Hauptachsen einer Fläche 2. Ordnung«, Z. S. Math. Phys. 52 (1905) 403.

berechnet werden muß. Als Hauptachsenrichtungen eines Ellipsoids stehen die die drei  $a^{(i)}$  senkrecht aufeinander. Auch im Falle einer mehrfachen Wurzel der Gleichung (11'), wenn (12) ein Rotationsellipsoid oder eine Kugel ist, können und werden wir die 3 Richtungen  $a^{(i)}$  als senkrecht aufeinander annehmen.

## 2. Randbedingungen und Eigenschwingungen von Halbraum und Platte.

### Die gebräuchlichen Randbedingungen.

Man verwendet für gewöhnlich viererlei Randbedingungen. Allen ist gemeinsam, daß keine Energieübertragung durch die Oberfläche hindurch stattfindet.

- |  |   |
|--|---|
| 1. $\xi = 0$   | fester Rand,                              |
| 2. $\xi_n (= \xi_z) = 0$ ; $\xi_t = [n, II]_t (= [\xi, II]_{x,y}) = 0$ | »gemischtes« Randbe-<br>dingungen I. Art, |
| 3. $\xi_t (= \xi_{x,y}) = 0$ ; $\xi_n = [n, II]_n (= [\xi, II]_z) = 0$ |   |
| 4. $[n, II] = 0$ ( $II_{zt} = 0$ )                                     | kräftefreier Rand,                        |

Die Eigenschwingungen des Halbraumes ( $z < 0$ ). (Zugleich Beweis, daß im allgemeinen nur bei gemischten Randbedingungen I oder II reine, nicht gebrochene Reflexion stattfindet.)

Geht man aus von einer beliebigen auf die Randfläche einfallenden ebenen Welle:

$$w = \mathfrak{A} \cos(\mathfrak{r} - \omega t - \varphi) \quad (1)$$

und nimmt zu derselben, um die Randbedingungen befriedigen zu können, weitere von der Randfläche ausgehende ebene Wellen hinzu, d. h. macht man den Ansatz:

$$\xi = \mathfrak{A} \cos(\mathfrak{r} - \omega t - \varphi) + \Sigma \mathfrak{A}^{(v)} \cos(\mathfrak{r}^{(v)} - \omega^{(v)} t - \varphi^{(v)}), \quad (2)$$

so folgt in bekannter Weise aus allen angegebenen Randbedingungen, daß die Wellen (2) in Frequenz und Tangentialkomponente des Ausbreitungsvektors übereinstimmen müssen:

$$\left. \begin{aligned} \omega &= \omega' = \omega'' = \dots \\ \mathfrak{r}_t &= \mathfrak{r}'_t = \mathfrak{r}''_t = \dots \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Die Figur läßt erkennen,

1. daß außer der einfallenden Welle noch 3 reflektierte Wellen anzusetzen sind, und daß hierzu noch 2 »gebrochene« Wellen hinzuzunehmen sind, (für den Ansatz (2) also im ganzen 6 ebene Wellen zur Verfügung stehen) falls man — wie wir es später tun werden — verlangt, daß die »Rand«bedingungen statt auf einer Grenzfläche Kristall-Vakuum auf



einer im Innern des (unendlichen) Kristalls gelegenen Ebene erfüllt sind,

2. daß die Ausbreitungsvektoren der reflektierten und gebrochenen Wellen von der Gestalt der Ausbreitungsfläche und daher in komplizierter Weise von den Elastizitätskonstanten abhängen,
3. daß im allgemeinen nur, wenn die Randebene  $E$  Symmetrieebene ist, sich zum Ausbreitungsvektor  $\mathbf{f}$  der einfallenden Welle ein (aber auch nur ein) weiterer Ausbreitungsvektor  $\mathbf{f}'$  unabhängig von den Elastizitätskonstanten bestimmen läßt, nämlich durch Spiegelung (oder »reguläre« Reflexion im Gegensatz zur »gebrochenen« Reflexion).

Wegen 3. kann es daher Eigenschwingungssysteme vom Typus (A) nur für Berandungen aus elastischen Symmetrieebenen geben<sup>1)</sup>.

Demgemäß sei die Begrenzungsebene  $z = 0$  des Halbraumes elastische Symmetrieebene, d. h. es sei

$$\Gamma_{ikmn} = 0, \quad (4)$$

wenn einer oder drei Indizes gleich  $z$  sind.

Ferner enthalte der Ansatz (2) außer der einfallenden Welle  $w$  wegen (A) nur noch die »regulär« reflektierte Welle  $w'^2$ , also:

$$\xi = \mathcal{A} \cos(\mathbf{f}\mathbf{r} - \omega t - \varphi) + \mathcal{A}' \cos(\mathbf{f}'\mathbf{r} - \omega t - \varphi'), \quad (5)$$

wobei

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{f}' &= \hat{\mathbf{f}} \text{ (bedeutet »f gespiegelt«). Aus Symmetriegründen ist dann auch}^3) \\ \alpha' &= \hat{\alpha} (\mathcal{A}' = A' \hat{\alpha}). \text{ Dagegen sind Amplitudenbetrag } A' \text{ und Pha-} \end{aligned} \right\} \quad (5')$$

senkonstante  $\varphi'$  noch frei.

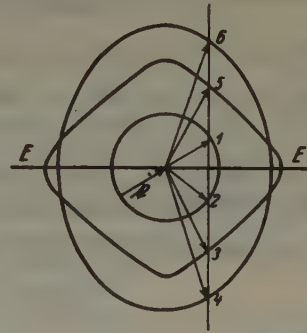


Fig. 1.  $E$  Randebene Kristall-Vakuum oder gedachte Ebene im unendlichen Kristall.

$\mathbf{f} = \mathbf{f}_1$  »einfallende« Welle.

$\mathbf{f}_2$  »regulär reflektierte« Welle.

$\mathbf{f}_3, \mathbf{f}_4$  »gebrochen reflektierte« Wellen.

$\mathbf{f}_5, \mathbf{f}_6$  »gebrochene« Wellen.

1) Für andere Randebenen  $E$  kann es nur bei ganz spezieller Wahl von  $\mathbf{f}$  einzelne Eigenschwingungen vom Typus (A) geben, z. B. für  $\mathbf{f} \perp E$ .

2) Der Ausdruck »reguläre Reflexion« bezieht sich nur auf die Ausbreitungsvektoren und nicht auf das durch die ebene Welle gebildete Verschiebungsfeld.

3) Die »ergänzte« Ausbreitungsfläche, in der zu jedem  $\mathbf{f}$  die zugehörige Richtung  $\alpha$  eingetragen ist, muß ja auch die elastische Symmetrie des Kristalls aufweisen.

Bei Zerlegung:  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_t + \mathbf{r}_n$ ;  $\hat{\mathbf{r}} = \hat{\mathbf{r}}_t - \hat{\mathbf{r}}_n$  wird innerhalb  $z = 0$  ( $\mathbf{r}_n = 0!$ ):

$$\mathfrak{s} = \mathfrak{A} \cos(\hat{\mathbf{r}}_t \mathbf{r}_t - \omega t - \varphi) + \mathfrak{A}' \cos(\hat{\mathbf{r}}_t \mathbf{r}_t - \omega t - \varphi'). \quad (6)$$

Jede Randbedingung  $s_j = 0$  verlangt somit:

$$\left. \begin{aligned} [\mathfrak{A} \cos \varphi + \mathfrak{A}' \cos \varphi']_j &= 0 \\ [\mathfrak{A} \sin \varphi + \mathfrak{A}' \sin \varphi']_j &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

daher  $\operatorname{tg} \varphi = \operatorname{tg} \varphi'$  oder  $\varphi - \varphi' \equiv 0 \bmod \pi$ , also

$$\text{entweder } \varphi - \varphi' = 2h\pi \quad \text{und } [\mathfrak{A} + \mathfrak{A}']_j = 0 \quad (h = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (8)$$

$$\text{oder } \varphi - \varphi' = (2h+1)\pi \quad \text{und } [\mathfrak{A} - \mathfrak{A}']_j = 0 \quad (8')$$

[(8') ist überflüssig, denn daraus folgt  $s_j$  wie aus (8), weil ein Phasensprung  $\pi$  dasselbe bedeutet wie eine Vorzeichenänderung der Amplitude.]

In derselben Weise findet man: Jede Randbedingung

$$\Pi_{ik} = \Sigma \Gamma_{ikmn} \frac{\partial s_n}{\partial x_m} = 0$$

verlangt:

$$\varphi - \varphi' = 2h\pi \quad \text{und} \quad \Sigma \Gamma_{ikmn} [\hat{\mathbf{r}} \mathfrak{A} + \hat{\mathbf{r}} \mathfrak{A}']_{mn} = 0 \quad (9)$$

(oder ein (8') entsprechendes Gleichungspaar, das wieder überflüssig ist) wegen (8), (9) und  $\hat{\mathbf{r}} = (k_x, k_y, -k_z)$ ,  $\mathfrak{A}' = A' (a_x, a_y, -a_z)$  erfordern daher die Randbedingungen 2 [ $s_z = 0$ ,  $\Pi_{zj} = 0$ ,  $j = x, y$ ]:

$$\left. \begin{aligned} (A - A') a_z &= 0; \quad \varphi - \varphi' = 0 \\ (A - A') [\Gamma_{zyz} (k_y a_x + k_z a_y) + \Gamma_{zxx} (k_z a_x + k_x a_z)] &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

und die Randbedingungen 3 [ $s_j = 0$ ,  $j = x, y$ ;  $\Pi_{zz} = 0$ ]:

$$\left. \begin{aligned} (A + A') a_j &= 0; \quad \varphi - \varphi' = 0 \\ (A + A') [\Gamma'_{zzx} k_x a_x + \Gamma'_{zzy} k_y a_y + \Gamma_{zzz} k_z a_z + \Gamma_{zxy} (k_x a_y + k_y a_x)] &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

$$\text{Aus (10) folgt:} \quad A' = A, \quad \varphi' = \varphi \quad (12)$$

$$(11) \quad A' = -A, \quad \varphi' = \varphi \quad (13)$$

und daher

$$\mathbf{w}' = \pm \hat{\mathbf{A}} \cos(\hat{\mathbf{r}} \mathbf{r} - \omega t - \varphi).$$

Geometrisch gesehen, bedeutet dies, daß durch den Ansatz (5) die Randbedingungen 2 bzw. 3 dann und nur dann erfüllt werden, wenn das Vektorfeld  $\mathbf{w}'(\mathbf{r})$  (also nicht nur  $\mathfrak{r}'$  und  $\alpha'$ , sondern die ebene Welle  $\mathbf{w}'$  als Ganzes) aus  $\mathbf{w}(\mathbf{r})$  hervorgeht durch Spiegelung bzw. Umkehrspiegelung (d. h. Spiegelung von  $-\mathbf{w}(\mathbf{r})$ ) an der Berandungsebene oder — was dasselbe besagt —: wenn das Vektorfeld  $\mathfrak{s} = \mathbf{w} + \mathbf{w}'$  symmetrisch bzw. antisymmetrisch zur Randebene ist<sup>1)</sup>.

1) Dabei ist  $\mathfrak{s}$  als Schwingung eines unendlichen Kristalls vorzustellen, bei

Man erkennt ferner aus (10) (11), daß sich die Randbedingungen 1 und 4 mit »regulärer« Reflexion, d. h. mit Ansatz (5) überhaupt nicht erfüllen lassen<sup>1)</sup>. Sie verlangen stets auch gebrochene Reflexion.

Aus dieser koordinatenfreien Formulierung der Ergebnisse (12) bzw. (13) geht hervor, daß auch die Eigenschwingungen des von einer beliebig gelegenen elastischen Symmetrieebene berandeten Halbraumes  $(nr) \leq d$  bei Randbedingungen 2 oder 3 geschrieben werden können<sup>2)</sup>:

$$\mathfrak{z} = \mathfrak{A} \cos(\mathfrak{f}r - \omega t - \varphi) + \hat{\mathfrak{A}} \cos(\hat{\mathfrak{f}}r - \omega t - \varphi'). \quad (14)$$

Damit die zweite Welle in (14) die aus der ersten durch Spiegelung bzw. Umkehrspiegelung an der Ebene  $(nr) = d$  hervorgegangene ist, muß aber noch die Phasendifferenz  $\varphi - \varphi'$  passend gewählt werden. Den Wert  $\varphi - \varphi' = 0$  in (12) (13) erhielten wir nur, weil dort die Spiegelebene durch den Nullpunkt ging. — Soll die ebene Welle  $w = \mathfrak{A} \cos(\mathfrak{f}r - \omega t - \varphi)$  einer einfachen Spiegelung an  $E_d$  unterworfen werden, so heißt das: der Vektor des Feldes  $w$ , der sich im Spiegelpunkt  $2dn + \hat{\mathfrak{r}}$  des Punktes  $r$  befindet, ist zu spiegeln und dann im Punkt  $r$  anzubringen, also

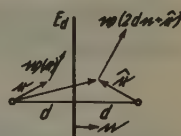


Fig. 2.

$$w' = \hat{\mathfrak{A}} \cos[\mathfrak{f}(2dn + \hat{\mathfrak{r}}) - \omega t - \varphi] = \hat{\mathfrak{A}} \cos[\hat{\mathfrak{f}}r - \omega t - (\varphi - \mathfrak{f}n2d)].$$

Bei Umkehrspiegelung ist noch ein Phasensprung  $\pi$  hinzuzufügen. (14) stellt also nur dann eine Eigenschwingung dar, wenn

$$\varphi - \varphi' = (n\mathfrak{f})2d + 2h\pi \quad \text{für Randbedingungen 2} \quad (15)$$

und

$$\varphi - \varphi' = (n\mathfrak{f})2d + (2h + 1)\pi \quad \text{„ „ 3.} \quad (16)$$

### Zusammenfassung:

Eigenschwingungssysteme vom Typus (A) kann es nur bei elastischen Symmetrieebenen als Berandungsebenen und regulärer Reflexion der Ausbreitungsvektoren und daher nicht bei Randbedingungen 1 und 4, sondern nur bei 2 und 3, d. h. bei gemischten Randbedingungen geben. (B)

Die Randbed. 2 bewirken einfache Spiegelung	} derggeg. d. Berandung	} (B)
« „ 3 « Umkehrspiegelung	} anlaufenden Wellen.	
« „ 1 und 4 dagegen bewirken stets auch das Auftreten gebrochen reflektierter Wellen.		

der in der Ebene  $z = 0$  »Rand«bedingungen erfüllt sind. — Ein Vektorfeld heißt symmetrisch (antisymmetrisch) zu einer Ebene, wenn es durch Ausführung einer Spiegelung (Umkehrspiegelung) mit sich selbst zur Deckung kommt. — Ich bezeichne im folgenden Spiegelebenen mit  $E^s$ , Umkehrspiegelebenen mit  $E^u$ .

1) Abgesehen von einzelnen Ausnahmen bei ganz spezieller Wahl von  $\mathfrak{f}$  (vgl. Anm. 1, S. 99).

2) Auch bei Randbedingungen 3 schreibe ich jetzt  $+\hat{\mathfrak{A}}$ , weil ja die Vorzeichenänderung der Amplitude als Phasensprung  $\pi$  in die Phasenkonstante  $\varphi'$  aufgenommen werden kann.

Die Eigenschwingungen der unendlichen Platte zwischen  $(nr) = d_1$  und  $(nr) = d_2$ .

Die Eigenschwingungen der Platte sind notwendigerweise zugleich Eigenschwingungen der Halbräume, die von den einzelnen Plattenebenen begrenzt werden und haben infolgedessen die Gestalt (14). Es sind aber jetzt nicht mehr beliebige Ausbreitungsvektoren zugelassen, sondern nur mehr solche, deren Normalkomponenten  $(n\mathfrak{k}) = k_n$  bestimmten aus (15) und (16) folgenden Bedingungen genügen.

Sollen auf beiden Begrenzungsflächen der Platte dieselben Randbedingungen erfüllt sein, so muß gelten:

$$2k_n(d_2 - d_1) = 2h\pi. \quad (17)$$

Sollen dagegen auf der einen Ebene die Randbedingungen 2, auf der anderen 3 erfüllt sein, so muß gelten:

$$2k_n(d_2 - d_1) = (2h + 1)\pi. \quad (18)$$

Führt man ein:  $\lambda_n = 2\pi/k_n$ , so bedeutet

(17):  $2D = 2(d_2 - d_1) = \begin{matrix} \text{gerades} \\ \text{ungerades} \end{matrix}$  Vielfaches von  $\lambda_n/2$ . Die Endpunkte der »zulässigen« Ausbreitungsvektoren bilden eine Ebenenschar im  $\mathfrak{k}$ -Raum:

$$(n\mathfrak{k}) = 2h \cdot \pi/2D \quad (19)$$

bzw.

$$(n\mathfrak{k}) = (2h + 1)\pi/2D. \quad (20)$$

Bei den aus ebenen Wellen aufgebauten Eigenschwingungen der Platte von der Dicke  $D$  sind im Raum außerhalb auf allen Ebenen

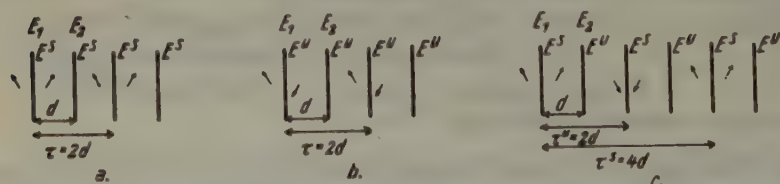


Fig. 3. Die eingezeichneten Abstände  $\tau = 2d$  bzw.  $= 4d$  bedeuten Translationen; vgl. hierzu Abschnitt 3.

im Abstand  $h \cdot D$  auch wieder Randbedingungen 2 oder 3 erfüllt. Man kann sich diese Ebenen erzeugt denken durch Spiegelung der beiden Plattenebenen  $E_1$  und  $E_2$  und der dadurch erzeugten Ebenen aneinander. Auf allen »gleichwertigen« Ebenen der so entstandenen Parallelschar,



d. h. auf allen, die durch Spiegelung miteinander zur Deckung gebracht werden können, sind dieselben Randbedingungen erfüllt (weil das Verschiebungsfeld § entweder zu allen symmetrisch oder zu allen antisymmetrisch ist).

Auch auf mehr als 2 Ebenen können deshalb (wenn sie in rationalem Abstandsverhältnis stehen) »Rand«bedingungen vorgeschrieben werden, verschiedene Randbedingungen jedoch nur auf zueinander ungleichwertigen Ebenen. (Vgl. Fig. 3.)

### 3. Eigenschwingungen bei Berandungen aus Ebenen verschiedener Normalenrichtung.

Die einer Berandung  $K$  zugeordnete Punktgruppe  $P$ , Raumgruppe  $R$  und deren Grundbereich  $K_0$ .

Die Aufsuchung aller möglichen Berandungsformen sowie der zugehörigen Eigenschwingungen ist wegen (B) nur noch eine geometrische Aufgabe. Bei der Lösung derselben werden einige allgemeine gruppentheoretische Zusammenhänge von Wichtigkeit werden. Diese sollen daher zuerst, gesondert von der Betrachtung der Eigenschwingungen, besprochen werden.

Gegeben sei eine »Berandung«  $K$ , bestehend aus Ebenen, die einen beliebigen (endlichen oder 1-, 2-, 3-dimensional unendlichen) Teil des Raumes abgrenzen. Wir nehmen an, diese Begrenzungsebenen seien füreinander Spiegelebenen. Dann geht aus ihnen durch gegenseitige Spiegelung eine unendliche Menge weiterer Spiegelebenen hervor. Ihre Gesamtheit bildet zusammen mit allen weiteren durch sie bedingten Symmetrieelementen (Drehungsachsen als Schnittlinien von Spiegelebenen usw.) das der Berandung  $K$  zugeordnete Raumsystem  $R$  von Symmetrieelementen. Ihm entspricht eine Raumgruppe von Symmetrieelementen, die daher ebenfalls mit  $R$  bezeichnet sei.

Legt man zu jeder Ebene aus  $R$  eine parallele Ebene durch einen festen Punkt, so erhält man die zu  $R$  isomorphe Punktgruppe  $P$ . (Außer den Spiegelebenen enthält sie alle weiteren durch dieselben bedingten Symmetrieelemente, so daß jedem Punktsymmetrieelement aus  $R$  ein ebensolches in  $P$  entspricht.)

Uns interessieren im folgenden nur solche Berandungen  $K$ , bei denen die Ebenen von  $R$  nicht unendlich dicht liegen, sondern wo es Zellen  $K_0$  von einer gewissen Mindestgröße gibt, durch deren Inneres keine Ebenen hindurchgehen. Deshalb müssen wir für  $R$  folgende 2 Eigenschaften voraussetzen:



Bei a) gehen alle Ebenen von  $R$  durch einen Punkt, d. h.  $R$  reduziert sich auf  $P$ , bei b, c, d dagegen enthält  $R$  eine lineare, ebene, räumliche Gruppe  $\Gamma$  von Translationen, denn jede der in  $R$  vorhandenen Parallelscharen  $(n_i \tau) = h_i d_i$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) bedingt ja z. B. das Vorhandensein der Translation  $a_i = 2d_i n_i$ , die senkrecht zu den Scharebenen gerichtet und von der Länge  $\tau_i = 2d_i$  ist. — Andere als diese  $N$ -Translationen  $a_i$  (und die daraus durch vektorielle Addition folgenden) sind in  $R$  nicht vorhanden, weil alle Symmetrieeoperationen aus  $R$  allein durch die Spiegelungen erzeugt sind. Unter den  $a_i$  befinden sich daher auch primitive Translationen der in  $R$  enthaltenen Translationengruppe, so daß sich das zugehörige Translationsgitter stets darstellen läßt durch:  $a = \sum n_i a_i$ , ( $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ). Das von den primitiven Vektoren  $a_i$  bestimmte „Grundgebiet der Periodizität“ bezeichne ich mit  $G$ . Es ist  $G$  bei b) eine Strecke:  $a_1$ , bei c) ein Parallelogramm:  $a_1, a_2$  und bei d) ein Parallelepiped:  $a_1, a_2, a_3$ .

Es ist wichtig zu beachten, daß nicht alle Deckbewegungen des Raumsystems  $R$  Symmetrieeoperationen aus  $R$  sind, sondern nur diejenigen, die auf Spiegelungen zurückführbar sind. Wenn z. B.  $R$  aus einer einzigen Parallelschar  $(n\tau) = h d$  besteht, so sind die Verschiebungen  $h a = 2 h d n$  die einzigen zu  $R$  gehörenden Translationen, während  $(h + \frac{1}{2}) a = (2h + 1) d n$  oder irgendwelche Bewegungen  $a' \perp n$  keine Translationen aus  $R$  sind. Z. B. sind bei einer Raumaufteilung  $R$  in lauter Würfel  $K_0$  erst Verschiebungen in Kantenrichtung um das Doppelte der Kantenlänge von  $K_0$  Deckbewegungen, die zu  $R$  gehören. Es gilt daher hier auch nicht  $G = K_0$ , sondern  $G = 8 K_0$ . Deshalb müssen durch das Innere von  $G$  — dies gilt allgemein — stets Ebenen aus  $R$  hindurchgehen. — Auch die Randebenen der Zelle  $G$  sind in vielen Fällen (z. B. beim Würfel) Ebenen aus  $R$ ; aber nicht immer, weil sich  $G$  — wie wir auf S. 107 sehen werden — nicht immer durch Aneinanderlegen von Grundbereichen  $K_0$  aufbauen läßt.

### Die Gestalt der verschiedenen Grundbereiche $K_0$ .

Um eine anschauliche Vorstellung von den für uns in Betracht kommenden Raumsystemen  $R$  und ihren Grundbereichen  $K_0$  zu gewinnen, seien letztere hier kurz abgeleitet und in Vollständigkeit zusammengestellt. Bei der nachfolgenden Ableitung<sup>1)</sup> wird immer davon ausgegangen, daß definitionsgemäß durch das Innere von  $K_0$  keine Spiegelebenen aus  $R$  gehen dürfen; daher können die Kantenwinkel von  $K_0$  höchstens  $90^\circ$  betragen. (Denn durch Spiegelung der einen Schenkelebene eines stumpfen Kantenwinkels an der anderen erhält man notwendig auch eine Spiegelebene im Innern. Vgl. Fig. 4).

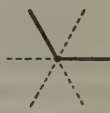


Fig. 4.

1) Man könnte auch von den 230 kristallographischen Raumgruppen ausgehen. Aus diesen hätte man diejenigen  $R$  auszuwählen, die sich lediglich aus Spiegelungen herleiten lassen (auch mit Ausschluß der Gleitspiegelungen). Dabei wäre aber zu beachten, daß außerdem auch nichtkristallographische Raumgruppen zugelassen sind, z. B. solche, die nicht nur Parallelscharen, sondern auch einzelne Ebenen enthalten.

### Aufzählung der möglichen Grundbereiche $K_0$ .

a)  $R$  enthält keine Translationengruppe (also  $R = P$ ).

$K_0$  3-dimensional unendlich ausgedehnt.

( $K_0$  Halbraum, räumliche Kante oder Ecke).

$R$ enthält:	$R$ identisch mit:	$K_0$ :
a) eine einzige Ebene $E$	$C_s$	Halbraum
$\beta$ ) alle $E$ durch eine Achse	$C_{nv}$	körperliche Kante, Kantwinkel $\pi/n$ ( $n=2, 3, 4, 5, \dots$ )
$\gamma$ ) alle $E$ durch einen Punkt	$D_{nh}$	rechtwinklig abgeschnittene halbe Kante
aber nicht durch eine Achse	$T_d, O_h, I_h$	im Mittelpunkt des regulären Tetraeders, Oktaeders, Ikosaeders von drei benachbarten Symmetrieebenen gebildete körperliche Ecke.

b)  $R$  enthält eine lineare Translationengruppe;

$K_0$  2-dimensional unendlich ausgedehnt.

(Platte, Halbplatte, Plattenecke)

$R$ enthält:	$R$ isomorph zu:	$K_0$ :
$\alpha$ ) Außer der Parallelschar $S$ keine Symmetrieebenen	$C_s$	Platte zwischen zwei Nachbarebenen von $S$
$\beta$ ) außer $S$ noch eine (dazu senkrechte) $E$	$C_{2v}$	„Halbplatte“
$\gamma$ ) außer $S$ noch $nE$ durch eine Achse senkrecht zu $S$	$D_{nh}$ $n=2, 3, 4, 5, \dots$	„Plattenecke“ mit Eckenwinkel $\pi/n$

(Einzelne Ebenen schief zu  $S$  können wegen der  $\perp S$  operierenden Translationengruppe nicht vorkommen; ebensowenig Ebenen  $\perp S$ , die nicht alle durch eine Achse gehen).

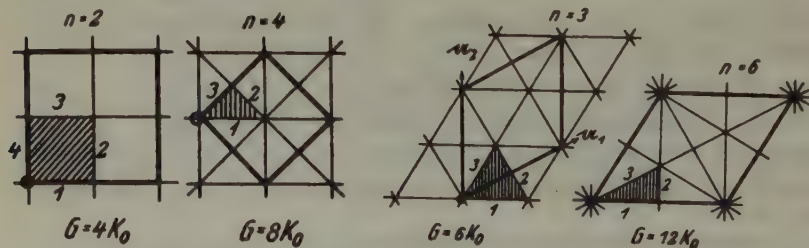


Fig. 5. ( $G$  ist stark umrahmt;  $K_0$  ist schraffiert).

Für  $n=2$  sind die Ebenen 1, 2, 3, 4 alle einander ungleichwertig.

Für  $n=3$  sind die Ebenen 1, 2, 3 alle einander gleichwertig.

Für  $n=4$  sind die Ebenen 1, 2, 3 alle einander ungleichwertig.

Für  $n=6$  sind die Ebenen 2, 3 gleichwertig und zu 1 ungleichwertig.



c)  $R$  enthält eine ebene Translationengruppe;

$K_o$  1-dimensional unendlich ausgedehnt.

(Prisma, Halbprisma)

. Da stumpfe Kantenwinkel nicht vorkommen dürfen, so kann der Prismenquerschnitt nur in einem (spitz- oder rechtwinkligen) Dreieck oder höchstens in einem Rechteck bestehen.

$R$ enthält:	$R$ isomorph zu:	$K_o$ :	Querschnitt von $K_o$ und $G$
$\alpha)$ nur $n$ Parallelscharen $S_i$ } mit gemeinsamer Achse }	$C_{nv}$ $n = 2, 3, 4, 6$ .	Prisma	(siehe Fig. 5)
$\beta)$ außer den $n$ $S_i$ noch } eine $E$ senkrecht dazu }	$D_{nh}$ $n = 2, 3, 4, 6$ .	Halbprisma	wie bei $\alpha$

(Ebenen schief zu den Parallelscharen können wegen der Translationengruppe nicht vorkommen.)

d)  $R$  enthält eine räumliche Translationengruppe;

$K_o$  allseitig endlich ausgedehnt.

(Endliches Prisma, Pyramide, [Quader])

Aus dem gleichen Grund wie bei c) kann der Grundbereich  $K_o$  nur aus einer Pyramide über einem (spitz- oder rechtwinkligen) Dreieck oder einem endlichen Prisma mit solchem Querschnitt oder einem allseitig rechtwinkligen Quader bestehen. — Wegen der räumlichen Translationengruppe enthält  $R$  keine Einzelebenen mehr, sondern nur noch Parallelscharen.<sup>1)</sup>

$R$ enthält:	$R$ isomorph zu:	$K_o$ :
$\alpha)$ $n$ Parallelscharen $S_i$ parallel } einer gemeinsamen Achse und } eine Parallelschar senkrecht } zu allen $S_i$ }	$D_{nh}$ $n = 2, 3, 4, 6$	endliche Prismen mit den unter c) genannten Querschnitten. (Für $n=3$ sind die Seitenflächen von $G$ keine Ebenen aus $R$ )
$\beta)$ 6 bzw. 9 Parallelscharen $S_i$ } parallel zu den Ebenen der } Punktgruppen $T_d$ bzw. $O_h$ }	$T_d, O_h$	Die möglichen $K_o$ (einer für $T_d$ , zwei für $O_h$ ) werden von Symmetrieebenen des Tetraeders bzw. Oktaeders berandet. (Vgl. die Figuren!)

( $I_h$  scheidet wegen der Translationengruppe aus, die keine 5-zähligen Achsen enthalten kann.)

1) Alle  $R$  sind daher »kristallographische« Raumsysteme.

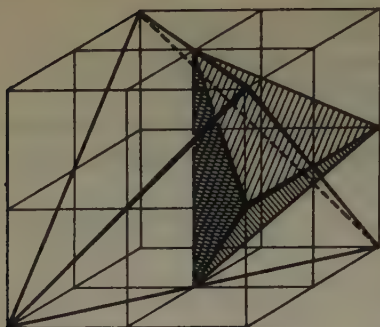


Fig. 6a. Grundbereich  $K_0$  zu  $T_d$ . Symmetrieebenen des Tetraeders: (110), ( $\bar{1}\bar{1}0$ ), (101), (011), ( $0\bar{1}\bar{1}$ ). Grundbereich  $K_0$  wie gezeichnet (gebildet ohne stumpfe Kantenwinkel aus Symmetrieebenen des Tetraeders). Aus  $K_0$  entsteht durch Halbierung der Grundbereich  $K_0^{(1)}$  zu  $O_h$  und durch nochmalige Halbierung  $K_0^{(2)}$ .

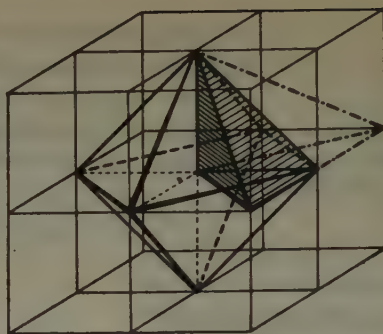


Fig. 6b. Grundbereiche  $K_0^{(1)}$  und  $K_0^{(2)}$  zu  $O_h$ . Symmetrieebenen des Oktaeders: 1.) Die des Tetraeders, 2.) die (zu diesen ungleichwertigen) Ebenen: (100), (010), (001). Grundbereiche  $K_0^{(1)}$  und  $K_0^{(2)}$  wie gezeichnet (gebildet ohne stumpfe Kantenwinkel aus Symmetrieebenen des Oktaeders,  $K_0^{(2)}$  ist schraffiert). Aus  $24 K_0^{(1)} = 48 K_0^{(2)}$ , aber auch schon aus  $6 K_0^{(2)}$  lassen sich würfelförmige Berandungen aufbauen.

### Das Raumsystem $\bar{R}$ .

Unsere bisherigen Betrachtungen müssen noch eine Erweiterung erfahren, weil wir es im folgenden nicht nur, wie in der Kristallographie, mit Symmetrieeigenschaften von Skalarfeldern (Punktanordnungen usw.) zu tun haben, sondern auch von Vektorfeldern (z. B. dem Verschiebungsfeld  $\xi$ ).

Ein Vektorfeld kann nämlich außer reinen Spiegelebenen  $E^s$  auch Umkehrspiegelebenen  $E^u$  als Symmetrieelemente besitzen. Entsprechend kann ein beliebiges Symmetrieelement  $S$  aus  $R$  (z. B. Drehung, Translation) für ein Vektorfeld entweder den Charakter  $S^s$  oder  $S^u$  besitzen, d. h. »einfaches Symmetrieelement« oder »Antisymmetrieelement« sein (vgl. S. 100).

Denken wir uns daher jetzt die Ebenen  $E$  der Berandung  $K$  (oder  $K_0$ ), aus der wir das Raumsystem  $R$  abgeleitet hatten, als Ebenen  $E^s$  bzw.  $E^u$  ausgezeichnet, so folgt daraus sofort für alle Ebenen aus  $R$  entweder der Charakter  $E^s$  oder  $E^u$ ; besitzt nämlich eine bestimmte Ebene  $E$  den Charakter  $E^s$  ( $E^u$ ), so folgt derselbe Charakter auch für alle zu  $E$  gleichwertigen Ebenen (d. h. für alle Ebenen, die aus  $E$  durch die Symmetrieeoperationen von  $R$  erzeugt werden können). Die Gesamtheit der Ebenen

$E^s$  und  $E^u$  (zusammen mit allen weiteren hierdurch bedingten Symmetrieelementen  $S^s$  und  $S^u$ ) bildet das  $R$  zugeordnete Raumsystem  $R$ . Die es erzeugende, aus Ebenen  $E^s$  und  $E^u$  bestehende Berandung bezeichnen wir dementsprechend mit  $\bar{K}$  (bzw.  $K_0$ ).

$\bar{R}$  enthält — entsprechend  $\Gamma$  bei  $R$  — eine Translationengruppe  $\Gamma'$ , in der aber im allgemeinen neben einfachen Translationen der Größe  $\tau_i^s = 2d_i$  auch »Umkehr«translationen  $\tau_k^u = 2d_k$  enthalten sind. (Vgl. Fig. 3.) Da aber 2 Umkehrtranslationen immer eine einfache Translation  $\tau_k^s = 4d_k$  ergeben, enthält  $R$  in jedem Falle auch eine Gruppe  $\Gamma''$  nur von einfachen Translationen. Sie ist eine Untergruppe der zu  $R$  gehörenden Gruppe  $\Gamma$  (oder identisch mit  $\Gamma$ , wenn  $R$  nur Ebenen  $E^s$  enthält), weshalb die Grundzelle  $G'$  von  $\Gamma''$  — die ebenfalls von primitiven Translationen senkrecht zu gewissen Ebenenscharen zu bilden ist — im allgemeinen verschieden von der zu  $\Gamma$  gehörenden Grundzelle  $G$  ist und größeres Volumen als dieselbe besitzt.

### Der Aufbau und die Symmetrieeigenschaften der Eigenschwingungen.

Hat man eine Berandung  $K$  aus elastischen Symmetrieebenen und auf derselben eine mögliche Verteilung der gemischten Randbedingungen I. und II. Art vorgegeben, so sind wegen (B) die Ebenen, auf denen die Randbedingungen I (II) gelten, einfache Spiegelebenen  $E^s$  (Umkehrspiegelebenen  $E^u$ ) für die gegen sie anlaufenden ebenen Wellen (m. a. W.: durch Vorgabe der Randbedingungen geht  $K$  in ein  $K$  über).

Aus einer beliebigen in einer Eigenschwingung enthaltenen ebenen Welle  $w$  kann man daher (gemäß unserer Definition der »Eigenschwingung«) die ganze Eigenschwingung aufbauen, indem man alle ebenen Wellen hinzunimmt, die sich aus  $w$  durch Spiegelung an den Randebenen  $E^s$  und Umkehrspiegelung an den Randebenen  $E^u$  erzeugen lassen.

Die Überlagerung dieser Wellen stellt daher ein Vektorfeld dar, das (im unendlichen Kristall betrachtet) symmetrisch zu den Ebenen  $E^s$  und antisymmetrisch zu den Ebenen  $E^u$  von  $K$  ist und deshalb auch alle weiteren hierdurch bedingten Symmetrieeigenschaften besitzt, d. h. aber:

Jede Eigenschwingung von  $\bar{K}$  besitzt (mindestens) die Symmetrie der  $\bar{K}$  zugeordneten Raumgruppe  $R$ .

## Die möglichen Berandungsformen und Kombinationen gemischter Randbedingungen.

Aus der »Aufbauvorschrift« ersieht man, daß die Ausbreitungsvektoren der ebenen Wellen einer Eigenschwingung einfach dadurch gewonnen werden können, daß man mit dem  $\mathfrak{f}$  der Ausgangswelle  $w$  alle Symmetrioperationen der  $K$  zugeordneten Punktgruppe  $P$  ausführt.

Wegen Forderung (A) sollen hierbei nur endlich viele  $\mathfrak{f}$  erzeugt werden.  $P$  muß also eine der früher besprochenen endlichen Punktgruppen sein. (Die Zahl ihrer gleichwertigen Punkte ist dann zugleich die Zahl der in der Eigenschwingung enthaltenen ebenen Wellen.) Außerdem dürfen auch — wie schon bei Aufsuchung der Eigenschwingungen der Platte (Abschnitt 2) bemerkt — aus  $K$  keine Parallelscharen von Ebenen mit beliebig kleinem Ebenenabstand hervorgehen. Es kommen also für uns nur solche Berandungen  $K$  in Betracht, bei denen das zugeordnete Raumsystem  $R$  den Bedingungen  $\alpha$  und  $\beta$  von S. 104 genügt.

Diese »zulässigen« Berandungen  $K$ , für die allein es Eigenschwingungen vom Typus (A) gibt, sind dadurch charakterisiert, daß jedes  $K$  aus einer gewissen Gesamtheit von kleinsten Zellen  $K_0$  aufgebaut ist.

### Die bei Kristallen möglichen Berandungen $K$ .

Da zum Aufbau der Berandung  $K$  nur elastische Symmetrieebenen verwendet werden dürfen [Forderung (B)], kann es elastische Eigenschwingungen vom Typus (A) nur dann geben, wenn die Symmetrie der  $K$  zugeordneten Punktgruppe  $P \equiv P_{\text{Ber}}$  nicht größer ist als die Symmetrie  $P_{\text{Kr}}$  der elastischen Eigenschaften des Materials.

Bei isotropen Körpern ist jede Ebene elastische Symmetrieebene, und daher sind alle Grundbereiche  $K_0$  und daraus aufgebauten  $K$  zulässig. Bei anisotropen Körpern (Kristallen) dagegen sind nur noch gewisse Ebenen elastische Symmetrieebenen. Dieselben können aus folgender Tabelle entnommen werden. (Vgl. Voigt, »Lehrbuch der Kristallphysik« 1910, S. 585 und S. 756.)

Kristallsystem	triklin	monoklin	rhombsch	trigonal
elastische Symmetrie	$C_1$	$C_{2h}$	$C_{2h}$	$C_{3d}$
Kristallsystem	tetragonal	hexagonal	regulär	
elastische Symmetrie	$D_{4h}$	$D_{\infty h}$	$O_h$	

Wie man sieht, stimmt die Symmetrie der elastischen Eigenschaften aller Kristallklassen eines Kristallsystems überein mit der kristallographischen Symmetrie der höchstsymmetrischen Klasse des Systems. Eine Ausnahme bildet nur das hexagonale System. Bei diesem ist die elastische Symmetrie (aller Klassen) noch höher als  $D_{4h}$ , indem jede Ebene durch die Hauptachse elastische Symmetrie-



ebene ist, so daß der Kristall hinsichtlich seiner elastischen Eigenschaften Rotations-symmetrie  $D_{\infty h}$  um die Hauptachse besitzt.

Es sei bemerkt, daß Voigt beim trigonalen und tetragonalen System je 2 Abteilungen unterscheidet: Bei den Kristallen der 1. Abteilung ist die Lage der elastischen Symmetrieelemente durch die kristallographische Symmetrie (Kristallklasse) vollständig bestimmt, während bei den Kristallen der 2. Abteilung durch die Kristallklasse nur die Hauptachse der Punktgruppe der elastischen Eigenschaften festgelegt ist. Daher ergibt sich bei der 2. Abteilung zunächst eine elastische Konstante mehr als bei der 1. Abteilung. Dieselbe läßt sich aber durch Drehung des rechtwinkligen Koordinatensystems um die Hauptachse immer fortschaffen.

Aus der Tabelle der elastischen Symmetrie ergibt sich ohne weiteres, welche von den beim isotropen Körper möglichen Berandungen bei den einzelnen Kristallsystemen noch übrigbleiben. Beschränkt man sich auf allseitig endliche  $K$ , so sind nur noch solche Berandungen »zulässig«, deren zugeordnete Punktgruppen  $P$  in nachfolgender Tabelle aufgezählt sind:

Kristallsystem	$P$
rhombisch	$D_{2h} (\equiv V_h)$
tetragonal	$D_{2h}, D_{4h}$
hexagonal	$D_{2h}, D_{3h}, D_{4h}, D_{6h}$
regulär	$D_{2h}, D_{4h}, T_d, O_h$
isotrop	$D_{2h}, D_{3h}, D_{4h}, D_{6h}, T_d, O_h$

Für die Kristalle des triklinen, monoklinen und trigonalen Systems gibt es keine zulässigen geschlossenen Berandungen.

Die möglichen Kombinationen gemischter Randbedingungen.

Die Verteilung der gemischten Randbedingungen I und II auf die einzelnen Ebenen einer gegebenen Berandung  $K$  kann nicht völlig willkürlich vorgenommen werden. Sind nämlich 2 Ebenen von  $K$  gleichwertig in bezug auf das zugeordnete Raumsystem  $R$ , so können sie nach S. 108 in  $\bar{R}$  nur denselben Charakter, also entweder  $E^s$  oder  $E^u$  besitzen, während ungleichwertige Ebenen sowohl denselben als auch verschiedenen Charakter besitzen können.

Die geforderten Randbedingungen dürfen hiermit nicht im Widerspruch stehen.

#### 4. Die Eigenschwingungssysteme vom Typus (A).

Die zulässigen Ausbreitungsvektoren.

Hat man einen Bereich  $\bar{K}$ , für den Eigenschwingungen vom Typus (A) möglich sind (also eine zulässige Berandung, auf der eine mögliche Verteilung gemischter Randbedingungen I und II vorgegeben ist), so kann der Ausbreitungsvektor  $\mathbf{f}$  der ebenen Welle, von der man beim Aufbau einer Eigenschwingung ausgeht, nur dann völlig willkürlich gewählt

werden, wenn  $K$  aus Ebenen  $E^s, E^u$  besteht, die alle durch einen Punkt hindurchgehen (Fall a S. 104); für alle übrigen Berandungen  $\bar{K}$  aber (Fälle b, c, d) ergeben sich Einschränkungen in der Wahl von  $\mathbf{f}$ , weil das einem solchen  $K$  zugeordnete  $R$  Parallelscharen  $\bar{S}_i$  von Ebenen enthält. Es kann hier aus einer ebenen Welle nur noch dann eine Eigenschwingung aufgebaut werden, wenn ihr Ausbreitungsvektor  $\mathbf{f}$  für jede Parallelschar  $\bar{S}_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) der schon in Abschnitt 2 abgeleiteten Bedingung (19) bzw. (20) genügt.

Legen wir den Nullpunkt in einen gemeinsamen Punkt aller Scharen  $S_i$ , so daß letztere geschrieben werden können:

$$S_i \equiv (\mathbf{n}_i \mathbf{r}) = h_i d_i \quad (h_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (1)$$

so entsprechen im  $\mathbf{f}$ -Raum nach (19), (20) denjenigen Scharen  $\bar{S}_i$ , die nur aus Ebenen  $E^s$  oder  $E^u$  bestehen, die Parallelscharen:

$$T_i \equiv (\mathbf{n}_i \mathbf{f}) = 2h_i \pi / 2d_i, \quad (2)$$

und denjenigen  $S_i$ , die abwechselnd aus Ebenen  $E^s$  und  $E^u$  bestehen, die Parallelscharen:

$$T_i \equiv (\mathbf{n}_i \mathbf{f}) = (2h_i + 1) \pi / 2d_i, \quad (3)$$

und ein Vektor  $\mathbf{f}$  ist nur dann für den Aufbau einer Eigenschwingung verwendbar, wenn er zugleich allen  $N$  Ebenenscharen  $T_i$  angehört. Da letztere durch  $R$  eindeutig bestimmt sind, gibt es zu jedem  $R$  ein ganz bestimmtes System  $T$  von »zulässigen« Ausbreitungsvektoren, und daher gehört zu allen Bereichen  $\bar{K}$ , die dasselbe Raumsystem  $\bar{R}$  erzeugen, dasselbe  $\mathbf{f}$ -System  $T$ . Wie aus seiner Erzeugung unmittelbar hervorgeht, besitzt  $T$  im  $\mathbf{f}$ -Raum mindestens die Symmetrie der zu  $R$  isomorphen Punktgruppe  $P$ , d. h. mit jedem  $\mathbf{f}$  ist zugleich die ganze Gruppe der in bezug auf  $P$  gleichwertigen  $\mathbf{f}$  in  $T$  enthalten. Im allgemeinen ist die Symmetrie von  $T$  sogar höher, z. B. ist mit  $\mathbf{f}$  immer auch  $-\mathbf{f}$  zulässig.

Entsprechend den 4 Arten a, b, c, d von Raumsystemen  $R$  (unterschieden nach dem Einbau ihrer Ebenenparallelscharen) können wir auch 4 in ihrer Struktur verschiedene Systeme  $T$  unterscheiden:

a)  $R$  enthält keine Translationengruppe.

Das ganze 3-dimensionale Kontinuum der Vektoren des  $\mathbf{f}$ -Raumes ist zulässig, also

$$\mathbf{f} = k_1 \delta_1 + k_2 \delta_2 + k_3 \delta_3; \quad -\infty < k_1, k_2, k_3 < +\infty \quad (4)$$

b)  $R$  enthält eine lineare Translationengruppe.

Die Endpunkte der zulässigen  $\mathbf{f}$  bilden eine Parallelschar von Ebenen im  $\mathbf{f}$ -Raum. Eine dazu senkrechte Gerade durchstößt dieselbe in den Punkten eines linearen

Punktgitters. Dessen primitiver Vektor sei  $\mathfrak{f}^3$ . Legt man in seine Richtung die  $\mathfrak{z}_3$ -Achse des rechtwinkligen Koordinatensystems, so sind die zulässigen  $\mathfrak{f}$ :

$$\mathfrak{f} = k_1 \mathfrak{z}_1 + k_2 \mathfrak{z}_2 + h_3 \mathfrak{f}^3; \quad -\infty < k_1, k_2 < +\infty, \quad h_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5)$$

c) enthält eine ebene Translationengruppe.

Die Endpunkte der zulässigen  $\mathfrak{f}$  bilden eine Schar paralleler Geraden im  $\mathfrak{f}$ -Raum, deren Richtung übereinstimmt mit der Richtung der in  $P_{\text{Ber}}$  vorhandenen Symmetrieachse. Legt man die  $\mathfrak{z}_3$ -Achse in diese Richtung, so durchstoßen die Geraden die  $\mathfrak{z}_1\mathfrak{z}_2$ -Ebene in den Punkten eines ebenen Punktgitters. Dessen primitive Vektoren seien  $\mathfrak{f}^1$  und  $\mathfrak{f}^2$ , also:

$$\mathfrak{f} = h_1 \mathfrak{f}^1 + h_2 \mathfrak{f}^2 + k_3 \mathfrak{f}^3; \quad h_1, h_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad -\infty < k_3 < +\infty \quad (6)$$

d)  $R$  enthält eine räumliche Translationengruppe.

Die Endpunkte der zulässigen  $\mathfrak{f}$  bilden als Schnittpunkte der Scharen  $T_i$  im  $\mathfrak{f}$ -Raum ein räumliches Punktgitter, dessen primitive Vektoren seien  $\mathfrak{f}^1, \mathfrak{f}^2, \mathfrak{f}^3$ , also:

$$\mathfrak{f} = h_1 \mathfrak{f}^1 + h_2 \mathfrak{f}^2 + h_3 \mathfrak{f}^3; \quad h_1, h_2, h_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (7)$$

Vereinfachte Erzeugung der Eigenschwingungen. Laufende und stehende Eigenschwingungen.

Die in Abschnitt 3 gegebene »Aufbauvorschrift« für die Eigenschwingungen kann man durch Beachtung der Gleichungen (2), (3) noch vereinfachen. Wählt man nämlich den Nullpunkt wie in (1), so läßt sich aus einer ebenen Welle  $w = \mathfrak{A} \cos(\mathfrak{f}r - \omega t - \varphi)$  mit zulässigem  $\mathfrak{f}$  eine Eigenschwingung schon dadurch erzeugen, daß man mit  $w$  nur an den durch den Nullpunkt gehenden Ebenen von  $\bar{R}$  die vorgeschriebenen Spiegelungen bzw. Umkehrspiegelungen vornimmt. Die entsprechenden Operationen an den übrigen Ebenen von  $\bar{R}$ , (die ausnahmslos parallel zu Ebenen durch den Nullpunkt sind), erzeugen dann nämlich — darin besteht gerade die Bedeutung der Zulässigkeitsbedingungen für  $\mathfrak{f}$  — keine weiteren (nicht schon vorhandenen) ebenen Wellen.

Die Eigenschwingungen werden somit schon aus  $w$  erzeugt durch die Operationen der Punktgruppe  $\bar{P}$ , die aus den durch den Nullpunkt gehenden Ebenen  $E^s, E^u$  von  $\bar{R}$  gebildet wird<sup>1)</sup>, also

1) Die Punktgruppe  $\bar{P}$  kann noch, wie das Beispiel der Figuren 7 bis 9 zeigt, je nach der Wahl des Nullpunktes verschieden ausfallen. Trotzdem erhält man

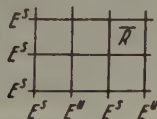


Fig. 7.

also



Fig. 8.

oder



Fig. 9.

natürlich immer physikalisch dieselbe Eigenschwingung. Wichtig ist nur, daß der Nullpunkt so gewählt wird, daß von jeder Parallelschar  $\bar{S}_i$  aus  $\bar{R}$  eine Ebene hindurchgeht.

$$\mathfrak{s}^e = \sum_P \mathfrak{A}_t \cos(\mathfrak{t}r - \omega t - \varphi), \quad (8)$$

oder, da  $\omega$  und  $\varphi$  in allen Wellen dieselben sind:

$$\mathfrak{s}^e = \left( \sum_P \mathfrak{A}_t \cos \mathfrak{t}r \right) \cos(\omega t + \varphi) + \left( \sum_P \mathfrak{A}_t \sin \mathfrak{t}r \right) \sin(\omega t + \varphi). \quad (9)$$

Summiert wird über die Gruppe der in bezug auf  $P$  gleichwertigen  $\mathfrak{t}$ , was durch ein unter das Summenzeichen gesetztes  $P$  angedeutet ist.

Wenn in  $P$  kein Symmetriezentrum enthalten ist ( $P = D_{2h}, T_d$ ), stellt (9) eine elliptische Schwingung dar, und die Eigenschwingung ist, weil die gegenlaufenden Wellen in ihr wegen des Fehlens des Symmetriezentrums nicht enthalten sind, eine laufende Eigenschwingung. Da mit  $\mathfrak{t}$  aber auch  $-\mathfrak{t}$  stets zulässig ist, gibt es immer auch die gegenlaufende Eigenschwingung.

Wenn in  $P$  ein Symmetriezentrum  $i$  enthalten ist ( $P = D_{2h}, D_{4h}, D_{6h}, O_h$ ), stellt (9) eine geradlinige Schwingung dar, und  $\mathfrak{s}^e$  ist eine stehende Eigenschwingung.

Je nachdem nämlich das Zentrum für  $\bar{P}$  den Charakter  $i^s$  oder  $i^u$  besitzt, gilt  $\mathfrak{A}_{-\mathfrak{t}} = -\mathfrak{A}_t$  oder  $= +\mathfrak{A}_t$ , weshalb (9) die Gestalt bekommt:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{s}^e &= \left( \sum_P \mathfrak{A}_t \sin \mathfrak{t}r \right) \sin(\omega t + \varphi) \text{ für } i^s \\ \text{oder} \quad \mathfrak{s}^e &= \left( \sum_P \mathfrak{A}_t \cos \mathfrak{t}r \right) \cos(\omega t + \varphi) \text{ für } i^u. \end{aligned} \right\} \quad (9')$$

### Entartungen.

Entartung, d. h. das Auftreten verschiedener Eigenschwingungen derselben Frequenz kann auf mehrere Weisen zustande kommen.

Entartung für singuläre Stellen der Ausbreitungsfläche oder infolge elastischer Symmetrie.

Da zu jedem  $\mathfrak{t}$  immer 3 ebene Wellen verschiedener Polarisation  $\alpha$ , möglich sind<sup>1)</sup>, gibt es zu jedem  $\mathfrak{t}$  auch 3 verschiedene Eigenschwingungen. Wenn nun  $\mathfrak{t}$  auf einem Doppel- oder Dreifachpunkt der Ausbreitungsfläche endigt, bekommen 2 oder 3 von ihnen dieselbe Frequenz. Eine solche Entartung erhält man z. B. beim isotropen Körper für jede Richtung von  $\mathfrak{t}$ . Hier fallen nämlich 2 Schalen der Ausbreitungsfläche völlig zusammen, indem diese aus 2 konzentrischen Kugeln besteht, von

1) Auch für mehrfache Wurzeln der Frequenzgleichung können wir nach Abschnitt 1 voraussetzen, daß die 3  $\alpha$ , senkrecht aufeinander stehen.



denen die eine eine Doppelkugel ist. — Neben dieser einzig von den Elastizitätskonstanten abhängenden Entartung gibt es noch eine andere, die wesentlich von der Gestalt der Berandung mitbestimmt wird:

Entartung durch Symmetrie der Berandung. Diese tritt immer dann ein, wenn die Symmetrie der der Berandung zugeordneten Punktgruppe  $P_{\text{Ber}}$  geringer ist, als die Symmetrie  $P_{\text{Kr}}$  des Kristalls und dabei das System  $T$  der zulässigen  $\mathfrak{f}$  noch Symmetrioperationen besitzt<sup>1)</sup>, die in  $P_{\text{Kr}}$ , aber nicht mehr in  $P_{\text{Ber}}$  enthalten sind (was von der Berandung bzw. von  $\bar{R}$  eine gewisse Mindestsymmetrie und entsprechende Verteilung der gemischten Randbedingungen I. und II. Art erfordert). Durch eine solche Symmetrioperation erhält man nämlich aus jedem zulässigen  $\mathfrak{f}$  ein zulässiges  $\mathfrak{f}'$ , das auf derselben Ausbreitungsfläche wie  $\mathfrak{f}$  endigt, aber nicht zur selben Eigenschwingung wie  $\mathfrak{f}$  gehört, d. h. aber zu  $\mathfrak{f}$  und  $\mathfrak{f}'$  gehören (dreimal) 2 verschiedene Eigenschwingungen derselben Frequenz. Sie gehen durch die genannte Symmetrioperation auseinander hervor. — Solche Entartung findet z. B. statt für die Eigenschwingungen eines Würfels ( $P_{\text{Ber}} = D_{2h}$ ) aus tetragonalem Material ( $P_{\text{Kr}} = D_{4h}$ ), auf dessen Flächen nur Randbedingungen einer Art vorgegeben sind (Punktsymmetrie von  $T = O_h$ ).

### Die Vollständigkeit der Eigenschwingungssysteme vom Typus (A).

Alle Bereiche  $\bar{K}$ , die als Erzeugende desselben Raumsystems  $\bar{R}$  angesehen werden können, besitzen dasselbe System  $\Sigma$  aller möglichen Eigenschwingungen vom Typus (A). (Durch  $\bar{R}$  ist nämlich das System der zulässigen Ausbreitungsvektoren und der Aufbau der zugehörigen Eigenschwingungen vollständig festgelegt.) Ein vollständiges Eigenschwingungssystem, welches gestattet, einen beliebig gegebenen Anfangszustand (der allerdings den Randbedingungen genügen muß) physikalisch fortzusetzen, kann  $\Sigma$  aber höchstens für  $K_0$  sein, denn alle Schwingungszustände, die sich durch Überlagerung der Eigenschwingungen herstellen lassen, besitzen ja mindestens die Symmetrie  $\bar{R}$ , also auch Symmetrieebenen im Innern jedes der Bereiche  $K$ , außer  $K_0$ . Für die Grundbereiche  $K_0$  läßt sich nun in der Tat die Vollständigkeit der beschriebenen Eigenschwingungssysteme beweisen, doch sei darauf verzichtet den Beweis hier wiederzugeben.

Es ist mir ein Bedürfnis, den Herren Professoren Dr. E. Fues und Dr. C. Schaefer nicht nur für die Anregung zu dieser Arbeit,

1)  $P_{\text{Ber}}$  = Symmetrie der Punktgruppe, die von den  $\mathfrak{f}$  einer Eigenschwingung gebildet wird. Sie ist im allgemeinen kleiner als die Punktsymmetrie des Systems  $T$ .

sondern auch für stete, wohlwollende Förderung und persönliche Anteilnahme herzlich zu danken!

Ebenso sei den Herren Dr. F. Bopp, Dr. E. Lonn und Dr. H. Ludloff für wiederholte Diskussionen herzlich gedankt.

#### Literaturverzeichnis.

1. R. Ortvey, Über die Abzählung der Eigenschwingungen fester Körper. Ann. d. Phys. (4) **42** (1913) 745.
2. C. Schaefer-L. Bergmann, Über neue Beugungserscheinungen an schwingenden Kristallen. Naturwiss. **22** (1934) 685.
3. C. Schaefer-L. Bergmann, E. Fues-H. Ludloff, Weitere Untersuchungen über die Beugungserscheinungen an schwingenden Kristallen. Ber. Preuß. Akad. Wiss. (Phys.-math. Kl.) 1935.
4. H. Mueller, The intensity and polarization of the light diffracted by supersonic waves in solids. Phys. Rev. **52** (1937) 223.

Breslau, Institut für theoretische Physik.

Eingegangen am 7. Januar 1939.

---

# Experimente zur Messung und Erklärung der sogenannten Kristallisationskraft<sup>1)</sup>.

Von Carl W. Correns und W. Steinborn.

(Aus dem Mineralogisch-petrographischen Institut der Universität Rostock.)

## Vorbemerkung.

Immer wieder wird in den verschiedensten Zusammenhängen von einer undefinierten Kristallisationskraft geschrieben. Wiederholt ist schon darauf hingewiesen worden, daß es sich dabei nur um Vorgänge handeln kann, die mit unseren chemischen und physikalischen Gesetzen erfaßbar sind. Dabei ist es zweckmäßig, zwei ganz verschiedene Arten derartiger Wirkungen zu unterscheiden: Volumwirkung und lineare Wirkung.

Die Volumwirkung beim Kristallisieren ist allbekannt als Sprengwirkung gefrierenden Wassers. Die Abhängigkeit des dabei ausgeübten Druckes von der Temperatur ist experimentell längst erforscht. Eine ähnliche Wirkung kann auch entstehen, wenn Salze aus übersättigter Lösung auskristallisieren. Diese Volumwirkung wurde bezweifelt, im folgenden ist sie quantitativ untersucht worden. Auch die Volumwirkung bei der Hydratation hat man in diesen Zusammenhang gebracht, obwohl sie streng genommen nicht hierher gehört. Im Gegensatz zur Volumwirkung steht der »lineare« Wachstumsdruck, den ein einzelner Kristall ausübt. Der Messung dieser Drucke ist der Hauptteil der Arbeit gewidmet.

Die zu den Untersuchungen verwendeten übersättigten Lösungen wurden so hergestellt, daß sie in der Wärme an dem Bodenkörper gesättigt wurden, dann heiß durch ein dreifaches gehärtetes Filter geschickt und langsam abgekühlt wurden. Vor Zutritt von Staub wurden die Kristallisierschalen durch Auflegen von Glasplatten und außerdem durch Zudecken mit Pappkästen geschützt.

Zur Feststellung des Konzentrationsgrades der Lösung wurde der Brechungsindex verwendet. Die Werte für Kalialaunlösungen von 15°, 19°, 20° und 25° C gibt Tab. I<sup>2)</sup>, das Diagramm für 15 und 25° C Fig. 1. Auf der Ordinate sind die Brechungsindizes, auf der Abszisse die Mengen  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$  in Gramm auf 100 cm<sup>3</sup> Lösung bezogen aufgetragen. Aus den

1) Inaugural-Dissertation der Philosophischen Fakultät der Universität Rostock, vorgelegt von Werner Steinborn.

2) Die Werte von Miers, die auch in Doelters Handbuch aufgenommen sind, weichen von unseren Werten etwas ab.

Tab. I. Brechungsindizes und Konzentration von  
Alaunlösungen bei 15–25° C.

$\frac{g \text{ KAl (SO}_4)_3 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}}{100 \text{ ccm Lösung}}$	$n$ 15° C	$c/c_s$ 15° C	$n$ 19° C	$c/c_s$ 19° C	$n$ 20° C	$c/c_s$ 20° C	$n$ 25° C	$c/c_s$ 25° C
0,00	1,3337		1,3335		1,3334		1,3330	
1,50	51							
2,00	55		52		51		47	
2,50	59							
3,50	68							
4,00	73		70		69		64	
4,50	78							
5,50	87							
6,00	92		88		87		82	
6,50	96							
7,50	1,3405							
8,00	10		1,3407		1,3406		1,3400	
8,50	15	1,0 <sup>1)</sup>						
9,50	23							
10,00	29		24		23		17	
10,06	33			1,0				
11,10					33	1,0		
11,66	42			1,1				
12,00	47		44		43		37	
12,21					44	1,1		
12,72	54			1,2				1,0 <sup>2)</sup>
13,32					55	1,2		
13,78	64			1,3				
14,00	68		64		62		57	
14,43					66	1,3		
14,84	75			1,4				
15,54					77	1,4		
15,90	86			1,5				
16,00	87		85		84		78	
16,65					90	1,5		
16,96	1,3500			1,6				
17,76					1,3502	1,6		
18,00	10		1,3506		05		99	
18,04	12	2,0 <sup>3)</sup>		1,7				
18,87					17	1,7		
19,10	25			1,8				
19,98	39				33	1,8		
20,00	40		34		33		1,3525	
20,16				1,9				

1) Bei 9,37 g.

2) Bei 12,8 g.

3) Bei 18,74 g.



Tab. I (Fortsetzung).

$g \text{ KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ in 100 ccm Lösung	$n$ 15° C	$c/c_s$ 15° C	$n$ 19° C	$c/c_s$ 19° C	$n$ 20° C	$c/c_s$ 20° C	$n$ 25° C	$c/c_s$ 25° C
21,09					51	1,9		
21,22				2,0				
22,00	78		70		68		61	
22,20					69	2,0		
25,60								2,0

von Landolt-Börnstein nach Berkeley & Mulder angegebenen Werten für die Löslichkeit von Alaun wurden auch die Sättigungspunkte bei 15°, 19°, 20° und 25° C bestimmt und in die Tab. I eingetragen. In der Fig. 1 ist die Verbindung ihrer Projektionspunkte als Trennkurve gezeichnet.

Im folgenden sei der Grad der Konzentration definiert durch den Quotienten  $c/c_s$ , wobei  $c$  die gefundene und  $c_s$  die Sättigungskonzentration bedeutet, so daß  $c/c_s$  von 0 (reines Wasser) über 1 (genau gesättigte Lösung) hinaus ansteigen kann (übersättigte Lösung).

Um ein Beispiel zu geben: Hat man 18,74 g Alaun in der Wärme in 100 ccm Wasser aufgelöst, enthält also die unterkühlte Lösung bei 15° C diese Menge, während die gesättigte Lösung bei dieser Temperatur nur 9,37 g enthalten soll, so ist  $\frac{c}{c_s} = \frac{18,74}{9,37} = 2,0$ ; die Lösung ist also 200%ig übersättigt.

Bei Konzentrationen  $c/c_s > 1,7$  war es sehr schwierig, die Brechungsindizes zu bestimmen, da hier oft das Salz beim Aufbringen auf das Refraktometer schneller aus dem Lösungstropfen auszukristallisieren begann, als man den Brechungsindex bestimmen konnte.

Für die Natriumchloratlösungen wurden die Werte aus Landolt-Börnstein verwendet und durch eigene Messungen ergänzt.

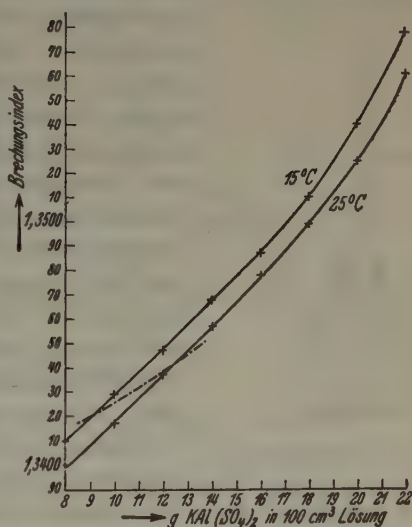


Fig. 1. Brechungsindizes und Konzentration von Alaunlösungen bei 15—25° C. — — — Sättigungskurve.

# I. Sprengwirkung durch Auskristallisieren übersättigter Lösungen.

1926 hat Correns die Vermutung geäußert, daß bei Ausscheidung von Kristallen aus übersättigten Lösungen das Volumen der übersättigten Lösung kleiner sein könne, als die Summe der Volumina der gerade gesättigten Lösung und der ausgeschiedenen Kristalle. Er hält das Auftreten einer derartigen, durch die Volumenvermehrung bedingten Sprengkraft in Hohlräumen bei Abkühlung oder Verdunstung übersättigter Lösungen für möglich.

Um solche Volumenveränderungen auskristallisierender Lösungen zu beobachten, wurde das in Fig. 2 dargestellte Meßgerät benutzt. Es besteht aus einem 100 cm<sup>3</sup> fassenden Gefäß mit eingeschlifffenem Thermometer und eingeschlifffenem Aufsetzrohr, das mit

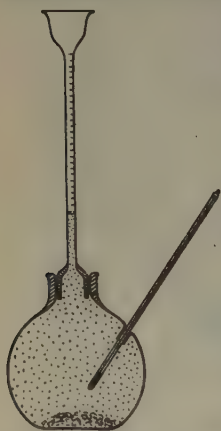


Fig. 2. Meßgefäß zur Beobachtung der Volumänderung beim Auskristallisieren von übersättigten Lösungen.

einer genauen Strichskala geeicht ist. Die Einschliffstellen wurden mit einer dünnen Haut von Ramsay-Fett überzogen, um ein Auskristallisieren in den Poren zu vermeiden. In diesem Gefäß wurde die keimfreie, übersättigte, heiße Lösung auf Zimmertemperatur unterkühlt. Nach Hinzufügen eines Kristallisationskeimes durch das Aufsetzrohr wurde mit einer Kapillaren der Meniskus der Lösung mit einem gefärbten Öltropfen bedeckt, um Veraunstung während der Dauer des Versuchs zu verhindern und Änderungen des Meniskusstandes besser beobachten zu können. Stark übersättigte Lösungen kristallisierten nach Einführung des Keimes sofort aus; bei schwach übersättigten Lösungen wuchs der Keim langsam. Die Versuche wurden nicht eher unterbrochen, als bis der Sättigungspunkt erreicht zu sein schien. Um eine genaue Kontrolle zu haben, wurde nach Beendigung jedes Versuchs noch der

Brechungsindex der Lösung bestimmt, um an Hand der Fig. 1 zu prüfen, ob die Lösung nicht mehr übergesättigt war. Die Messungen wurden in einem annähernd thermokonstanten Keller durchgeführt, dessen Temperaturschwankungen zu 2° maximal beobachtet wurden, durchschnittlich aber im Laufe von 24 Stunden selten  $\frac{1}{2}$ ° überschritten.

Bei den Versuchen muß man noch berücksichtigen, daß Kristallisationswärme frei wird, die eine Ausdehnung hervorrufen kann. Man darf also den Versuch erst dann unterbrechen, wenn das Thermometer im Meßgerät wieder die Ausgangstemperatur anzeigt. Für Alaunlösungen

war der thermische Volumeffekt nur sehr gering, für Natriumchloratlösungen dagegen stärker (bei Konzentrationen  $c/c_s > 1,7$  fand bis zu  $10^\circ$  Temperaturzunahme statt).

Volumvermehrung beim Auskristallisieren aus übersättigter Lösung zeigen Alaun, Soda und  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Kontraktion wurde beim Natriumchlorat gefunden. Man wird annehmen dürfen, daß diejenigen Salze, die beim Auflösen Kontraktion zeigen, wie Alaun, auch beim Auskristallisieren aus übersättigter Lösung Volumvermehrung zeigen, während bei Salzen wie dem  $\text{NaClO}_3$ , das beim Auflösen sein Volumen vergrößert, bei der Kristallisation aus übersättigter Lösung Kontraktion eintritt.

Zur Errechnung des durch das Auskristallisieren verursachten Druckes wurde die Formel für den Kompressibilitätskoeffizienten

$$\beta_t = \frac{1}{V_1} \cdot \frac{V_1 - V}{p - p_1}$$

benutzt. Dabei sind:

$\beta_t$  = Kompressibilitätskoeffizient bei  $t^\circ \text{C}$  in  $\text{Atm.}^{-1}$ ;

$V_1$  = das Volumen der Flüssigkeit unter dem Druck  $p = 1 \text{ Atm.}$  (das zu komprimierende Volumen);

$V$  = das Volumen der Flüssigkeit unter dem Druck  $p \text{ Atm.}$  (das zu erreichende Volumen).

Der gesuchte Druck  $p$  ergibt sich durch Auflösung der Gleichung nach  $p$  zu:

$$p = \frac{1}{V_1} \cdot \frac{V_1 - V}{\beta_t} + p_1.$$

Für die Verhältnisse des Versuches 30 der Tab. II gelten beispielsweise:

$$V_1 = 100,863 \text{ cm}^3,$$

$$V = 100 \text{ cm}^3 = \text{Volumen des Meßgerätes},$$

$$p_1 = 1 \text{ Atm. und}$$

$$\beta_t = 43,4 \cdot 10^{-6}.$$

$$p = 198,1 \text{ Atm.} = 204,7 \text{ kg/cm}^2.$$

Für  $\beta_t$  wurde in Ermangelung der entsprechenden Werte für Alaunlösungen der von Amagat aus Landolt-Börnstein für Wasser (bei  $20^\circ \text{C}$  von 1—500 Atm. geltend) gefundene Wert eingesetzt. Die Werte für andere konzentrierte Salzlösungen sind von derselben Größenordnung.

Die beobachteten Volumzunahmen und die zugehörigen Drucke sind in Tab. II zusammengestellt. Fig. 3 gibt die Zusammenhänge zwischen Übersättigung und Druck graphisch wieder.

Ebenso wie bei der Sprengwirkung des gefrierenden Wassers muß auch bei dieser Volumwirkung übersättigter Lösungen ein Hohlraum vorhanden sein, dessen Ausgang durch den Kristallisationsvorgang ver-

Tab. II. Übersättigung, Volumzunahme beim Auskristallisieren und Druck bei Alaunlösungen.

Nr. d. Ver- suchs	$\frac{c}{c_s}$	Volumen- zunahme in $\text{cm}^3$	Druck in $\text{kg/cm}^2$
11	1,071	0,048	12,45
2	1,101	0,072	17,23
13	1,152	0,106	26,22
24	1,171	0,118	29,03
5	1,183	0,129	31,81
20	1,200	0,144	34,39
7	1,251	0,178	43,33
28	1,280	0,199	48,34
9	1,302	0,218	51,68
29	1,321	0,229	55,47
10	1,378	0,269	64,97
12	1,400	0,288	68,90
1	1,421	0,301	72,51
4	1,430	0,302	74,17
16	1,489	0,342	84,49
26	1,502	0,361	86,15
27	1,531	0,385	92,45
8	1,555	0,398	95,55
19	1,602	0,434	103,34
23	1,658	0,474	113,74
21	1,700	0,504	120,55
25	1,727	0,560	133,67
3	1,805	0,578	137,80
14	1,883	0,644	153,40
15	1,901	0,649	154,99
22	1,981	0,711	169,10
17	2,001	0,721	172,20
18	2,077	0,783	186,04
6	2,100	0,792	189,45
30	2,199	0,863	204,70

stopft wird, wenn eine Sprengwirkung auftreten soll. Die Sprengwirkung übersättigter Alaunlösungen läßt sich an dünnwandigen Glaskugeln, die man sich leicht herstellen kann, demonstrieren. Nachdem die Kugel zu rund 90% mit heißer, übersättigter Alaunlösung gefüllt worden ist, zieht man den Behälterhals zu einer langen Kapillaren aus, erhitzt die eingefüllte Lösung, hält dann die Kugel in kaltes Wasser und das Ende der Kapillaren in eine bereitstehende heiße, übersättigte Alaunlösung, die in den nun etwas evakuierten Raum lebhaft hineingesogen wird. Das wird solange wiederholt, bis die Glaskugel und die gesamte Kapillare



mit Lösung angefüllt ist. Dann wird auf Zimmertemperatur abgekühlt, die Kapillare abgebrochen und durch die entstandene Öffnung ein winziger Kristallisationskeim an die Lösung gebracht. Nach wenigen Augenblicken ist die Kapillare derart mit Kristallkeimen verstopft, daß die

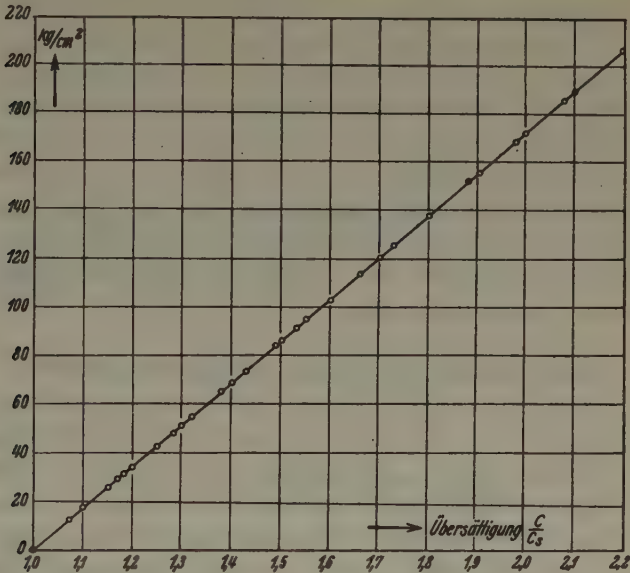


Fig. 3. Abhängigkeit des Druckes auskristallisierender Alaunlösungen vom Grade der Übersättigung.

Glaskugel praktisch geschlossen ist. Wenn die Lösung nicht zu schwach übersättigt ist, wird die Kugel gesprengt. Die Versuche gelingen auch mit Soda- und Kalziumchloridlösungen.

## II. Demonstrationsversuche zur Sprengwirkung durch Hydratation.

Mit einer ähnlichen Versuchsanordnung läßt sich auch die Sprengwirkung durch Hydratbildung demonstrieren. Mortensen hat die unter natürlichen Bedingungen hierbei auftretenden Drucke berechnet.

Glaskugeln wurden mit feingepulvertem Thenardit, andere mit wasserfreiem Kalziumchlorid oder wasserfreiem Natriumkarbonat gefüllt. Nachdem das Ansatzrohr zur Kapillaren ausgezogen war, wurden die Glaskugeln in einen Exsikkator gelegt, dessen unterer Teil mit Wasser gefüllt war. Dann wurde der Exsikkator geschlossen. Die mit Thenardit gefüllte Glaskugel nahm innerhalb von drei Tagen soviel Wasser in sich auf, daß die Volumenzunahme zur Sprengung der Kugel führte. Beim

Kalziumchlorid dauerte es nur zwei Tage, beim Natriumkarbonat dagegen fünf Tage. Beträchtlich eher fand die Sprengung statt, wenn man die Öffnung der Glaskugel direkt ins Wasser führte, oder wenn sie sich in einem Wasserdampfstrom befand.

Bei den genannten Beispielen handelt es sich durchweg nur um scheinbare Volumenzunahme, denn  $53 \text{ cm}^3$  Thenardit und  $180 \text{ cm}^3$  Wasser bilden nur  $221 \text{ cm}^3$  Glaubersalz;  $50 \text{ cm}^3 \text{ CaCl}_2$  und  $108 \text{ cm}^3$  Wasser bilden nur  $133 \text{ cm}^3 \text{ CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ ;  $42 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$  und  $180 \text{ cm}^3$  Wasser bilden nur  $191 \text{ cm}^3$  Soda. Bei den oben erwähnten Versuchen war die Bedingung erfüllt, unter der allein bei der Hydratation Sprengung stattfinden kann, nämlich die, daß das Reaktionsprodukt als grobkristalliner, fester Körper nicht in die Kapillare, die lediglich einseitig zum Antransport des Wassers an den Reaktionsort dient, einzudringen vermag (Correns).

### III. Messung des linearen Wachstumsdrucks.

Die 1926 von Correns veröffentlichten Versuche über den Wachstumsdruck und seine Abhängigkeit von der Grenzflächenspannung zwischen Kristall, Lösung und Auflage bzw. Unterlage wurden fortgesetzt. Correns hatte damals, wie im Gegensatz zu einer Bemerkung von Schubnikow festgestellt werden soll, keine »Messung« des Wachstumsdrucks vorgenommen, sondern nur die Belastungen angegeben, unter denen seine Versuche ausgeführt wurden, um zu zeigen, welchen Einfluß die Grenzflächenspannung hat. Im folgenden sind nun die Drucke wirklich gemessen worden. Es zeigt sich, daß Werte auftreten, die viel höher sind als die Belastungen, die 1926 verwendet wurden.

Der Wachstumsdruck ist nicht nur abhängig von den Grenzflächenspannungen sondern auch von dem Grade der Übersättigung. Das muß nach dem Rieckeschen Prinzip auch so sein, und es ist nur verwunderlich, daß dieser Zusammenhang nicht schon früher gefunden wurde. Ein Kristall unter Druck ist leichter löslich als ein nicht gedrückter, er ist also mit einer übersättigten Lösung im Gleichgewicht, und je größer der Druck ist, um so übersättigter muß die Lösung sein. Thermodynamisch läßt sich die Beziehung zwischen Druck und Übersättigung wie folgt ableiten<sup>1)</sup>:

Steht eine Lösung von der Konzentration  $c$ , (Sättigungskonzentration) und dem Drucke  $p$  im Gleichgewicht mit einem Kristall, der

---

1) Herrn Prof. Ulich-Aachen sind wir für seine Hilfe bei der Ableitung zu Dank verpflichtet (s. auch Ulich, Lehrb. d. Thermodynamik).

unter dem gleichen Druck steht, so gilt, da das chemische Potential in der Lösung  $\mu_L$  gleich dem chemischen Potential im Kristall  $\mu_{K(p)}$  ist:

$$\mu_L = \mu_{K(p)}.$$

Definitionsgemäß gilt ganz allgemein

$$\mu_L = \mu + RT \cdot \ln c,$$

also in unserem Fall

$$\mu_L = \mu + RT \cdot \ln c_s;$$

daraus folgt:

$$\mu_{K(p)} = \mu + RT \cdot \ln c_s.$$

Ist nun eine Lösung von der Konzentration  $c$  unter dem Druck  $p$  im Gleichgewicht mit einem Kristall, der seinerseits unter dem Druck  $p + P$  steht, so gilt ganz analog:

$$\mu_L = \mu_{K(p+P)}.$$

Nun ist aber

$$\mu_L = \mu + RT \cdot \ln c$$

und

$$\mu_{K(p+P)} = \mu_{K(p)} + \int_p^{p+P} \frac{\delta \mu_K}{\delta p} \cdot dp.$$

Daraus folgt

$$\mu + RT \cdot \ln c = \mu_{K(p)} + \int_p^{p+P} \frac{\delta \mu_K}{\delta p} \cdot dp.$$

bzw.

$$\mu + RT \cdot \ln c = \mu + RT \cdot \ln c_s + \int_p^{p+P} \frac{\delta \mu_K}{\delta p} \cdot dp.$$

Also ist

$$RT \cdot \ln \frac{c}{c_s} = \int_p^{p+P} \frac{\delta \mu_K}{\delta p} \cdot dp.$$

Nach Definition ist:  $\delta G = \mu \cdot \delta n$ .

$G$  = Gibbssches thermodynamisches Potential,  $n$  = Stoffmenge in Molen, d. h.  $\mu = \frac{\delta G}{\delta n}$ .

Es wird

$$\frac{\delta \mu_K}{\delta p} = \frac{\delta}{\delta p} \cdot \frac{\delta G}{\delta n} = \frac{\delta}{\delta n} \cdot \left( \frac{\delta G}{\delta p} \right) = \frac{\delta}{\delta n} \cdot V = v,$$

d. h. es wird

$$RT \cdot \ln \frac{c}{c_s} = \int_p^{p+P} v \cdot dp.$$

Nimmt man nun  $v$  im Druckbereich von  $p$  bis  $p + P$  als konstant an, so folgt:

$$RT \cdot \ln \frac{c}{c_s} = v \cdot P.$$

Dabei bedeuten:  $R$  = Gaskonstante,  $T$  = absolute Temperatur,  $c$  = gegebene Konzentration,  $c_s$  = Sättigungskonzentration,  $v$  = Molvolumen der Substanz im Kristall.

Die maximale Arbeit, die zwecks Überführung von 1 Mol Substanz aus der Lösung mit der Konzentration  $c$  in die mit der Konzentration  $c_s$  und damit in den mit ihr im Gleichgewicht stehenden Kristall von gleichem Druck geleistet werden muß, ist gleich  $RT \cdot \ln \frac{c}{c_s}$ . Wenn der Kristall unter dem Überdruck  $P$  steht, so ist bei Zuführung von ein Mol Substanz die zusätzliche Arbeit  $P \cdot v$  zu leisten. Damit ist der maximale Überdruck, bis zu dem der Kristall gerade noch wachsen kann, bestimmt zu:

$$P = \frac{RT}{v} \cdot \ln \frac{c}{c_s}.$$

Die Ableitung ergibt also, daß der maximale Druck  $P$  von der Übersättigung abhängig, und zwar direkt proportional dem natürlichen Logarithmus der Konzentration ist.

Bei  $T = 293,19$  ( $t = 20^\circ \text{C}$ ),  $c/c_s = 2,0$  und  $R = 0,08203$  Literatm. gilt beispielsweise für Alaun  $\left( v = \frac{474,38}{1,751} = 270,91 \right)$ :

$$P = \frac{82,03 \cdot 293,19}{270,91} = 2,30259 \cdot 0,3010$$

$$P = 61,506 \text{ Atm.} = 63,544 \text{ kg/cm}^2.$$

Zur Druckmessung diente bei einem Teil der Versuche ein einfacher Stempel, der in einer Führung lief und mit Gewichten belastet werden konnte. Der untere Teil des Stempels steckte in einem Glasrohr, das auf eine ebene Glasplatte aufgekittet war, so daß eine Berührung der Lösung mit Metall vermieden wurde. Bei der Berechnung des Druckes wurde der Auftrieb des Stempelteils in der Lösung abgezogen. Die Wachstumsversuche wurden teils in einer Schale mit Spiegelglasboden ausgeführt, z. T. wurden ebene Glasplatten unter den Kristall gelegt.

Ein anderer Teil der Versuche wurde mit einer Druckwaage ausgeführt, die Correns konstruiert hatte und deren Einzelheiten aus



Fig. 4 ersichtlich sind. Sie erlaubt, kontinuierlich zu beobachten, ob der Kristall noch wächst. Die Spiegelübertragung ergab einen Ausschlag von 15 mm für  $1 \mu$  Wachstum. Der Druck  $p$  wurde aus der Gleichung:

$$\text{Last } G \cdot \text{Lastarm } BC = p \cdot \text{Druckarm } AC$$

berechnet unter Berücksichtigung des Auftriebs des Aluminiumstabes  $Al$ , der wie bei den Stempeln in einem Glasschuh steckt.

Die Ergebnisse sind für Alaunkristalle, die oben und unten von Oktaederflächen begrenzt waren, in Tab. III wiedergegeben, und zwar

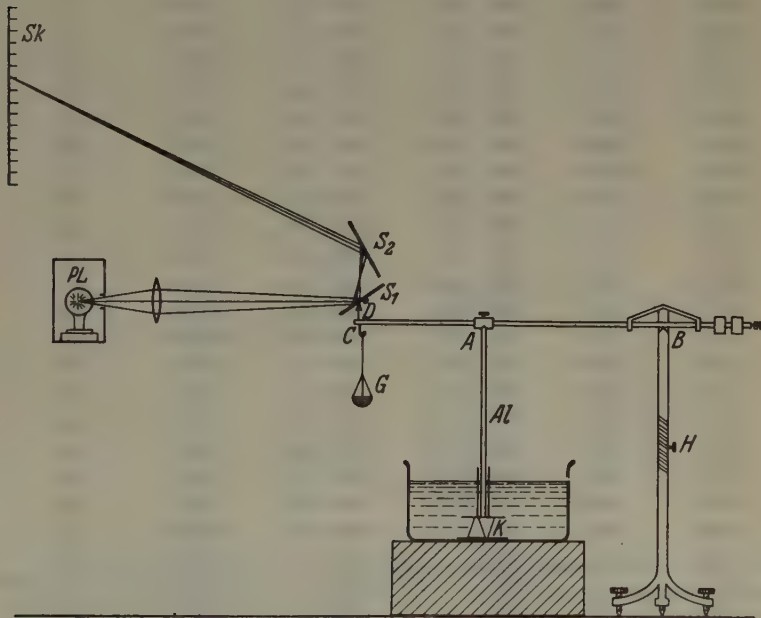


Fig. 4. Druckwaage zur kontinuierlichen Beobachtung des Wachstumsdrucks. Schematische Skizze.  $PL$  Wolframpunktlichtlampe,  $S_1$  beweglicher Spiegel,  $S_2$  fester Spiegel,  $Sk$  Skala,  $D$  Stift, der den Spiegel dreht,  $C$  Aufhängepunkt der Wagschale  $G$ ,  $K$  Kristall,  $A$  Kerbe,  $Al$  Stempel,  $B$  Schneide,  $H$  Gewinde zum Einstellen der Höhe.

sind nur die Werte aufgenommen, die zur Konstruktion der Grenzkurve in b Fig. 5 notwendig sind. Für Alaunkristalle, die von Rhombendodekaederflächen oben und unten begrenzt waren, wurden zwischen Glasplatten in gerührter Lösung die Werte der Tab. IV ermittelt. In Fig. 5 sind die Werte für die beiden Flächenlagen und die thermodynamisch berechneten Werte eingetragen.

Tab. III. Wachstumsdruck und Übersättigung bei Alaun, {111},  
gerührte Lösung.

Nr. des Versuchs	Versuchs- dauer in Std.	Menge der Mutterlauge (cm <sup>3</sup> )	Konzentration am Schluß $c/c_s$	Druck am Schluß in kg/cm <sup>2</sup>	Höhen- zunahme in $\mu$
135	10	500	1,041	3,75	25
140	8	350	1,045	5,30	—
139	10	350	1,075	8,25	—
144	6	500	1,126	10,35	10
155	2	250	1,171	15,30	—
146	6	250	1,190	19,81	—
150	5	350	1,209	17,05	30
152	6	300	1,245	20,85	—
156	6	250	1,251	23,50	—
154	4	300	1,261	18,45	15
157	2,5	250	1,300	23,20	15
136	10	350	1,311	25,40	—
169	5	350	1,347	26,15	20
143	8	500	1,355	27,54	—
149	4	300	1,380	29,54	—
174	6	300	1,425	29,45	20
170	4	300	1,425	31,20	—
172	5	400	1,450	32,15	—
138	5	400	1,480	29,20	20
145	5	350	1,500	33,05	20
151	4	300	1,518	34,95	—
137	4	350	1,560	38,10	—
153	3	250	1,570	33,63	20
158	2,5	250	1,610	36,90	10
159	2,5	250	1,620	38,70	—
171	3	350	1,640	36,32	15
148	4	250	1,670	42,43	—
141	6	350	1,705	38,95	30
142	3	250	1,718	41,32	—
147	4	350	1,751	39,72	20
173	2	250	1,763	41,15	20
175	1,5	250	1,790	42,95	—

Um sicher zu sein, daß auch in den Fällen, in denen kein Heben des Gewichtes und damit keine Höhenzunahme erfolgte, der Kristall weiter gewachsen war, wurde er vor und nach dem Versuch gewogen.

Die Versuche müssen in gerührten Lösungen angestellt werden. Rührt man nicht, so hat man ein beträchtliches Konzentrationsgefälle zwischen Boden und Oberfläche der Lösung. So wurde in einem Fall beobachtet, daß  $c/c_s$  am Boden 1,601, in Höhe der Oberfläche des Kristalls 1,596 und an der Oberfläche der Lösung 1,525 war. Durch dieses Gefälle wird auch bewirkt, daß der Kristall praktisch nur an der Unterseite wächst, wie an der Überwachung von Chromalaunkristallen durch Kali-

Tab. IV. Wachstumsdruck und Übersättigung bei Alaun, {110}, gerührte Lösung.

Nr. des Versuchs	Versuchs- dauer in Std.	Menge der Mutterlange in cm <sup>3</sup>	Konzentration am Schluß c/c <sub>s</sub>	Druck am Schluß in kg/cm <sup>2</sup>	Höhen- zunahme in $\mu$
197	8	400	1,035	5,75	—
182	10	500	1,060	11,05	—
176	10	500	1,085	6,95	15
183	8	500	1,105	10,07	—
190	7	500	1,135	13,30	—
198	10	500	1,150	14,78	—
193	10	500	1,170	10,57	20
177	8	400	1,190	15,35	10
189	8	500	1,200	17,65	—
200	3	300	1,255	20,09	—
191	6	400	1,280	19,90	15
178	6	300	1,375	25,40	—
195	4	300	1,390	23,67	20
196	2,5	250	1,420	25,40	—
187	3	300	1,470	28,37	—
184	2	300	1,535	27,30	10
179	6	250	1,560	26,20	15
180	4	250	1,600	28,87	15
199	3	250	1,600	30,05	—
181	3	300	1,630	30,65	—
194	2,5	250	1,690	33,35	—
185	1,5	250	1,755	32,15	10
186	1,5	250	1,775	34,00	—
192	1,5	250	1,810	31,08	15
188	1,5	250	1,850	34,10	15

alaun leicht zu beobachten ist. Dabei erfolgt die Materialabgabe an den Kanten so rasch, daß die bekannten treppenartigen Hohlräume auf der Unterseite der Kristalle entstehen. In gerührten Lösungen sind die Flächen glatt oder nahezu glatt.

Die Versuche zeigen, daß tatsächlich ein Zusammenhang zwischen Übersättigung und Wachstumsdruck besteht. Die Werte für {111} erreichen aber die thermodynamisch berechneten Werte nicht, sie bleiben darunter, noch weiter darunter liegen die Werte für {110}. Versucht man Würfel zwischen Glasplatten wachsen zu lassen, so wachsen sie überhaupt nicht. Es wirkt also außer der Übersättigung noch etwas anderes ein. Das ist das Verhältnis der Grenzflächenspannungen. Auf diese Möglichkeit ist schon in früheren Arbeiten hingewiesen worden und bereits 1926 konnte Correns zeigen, daß oktaedrische Alaunkristalle wohl zwischen Glas-, aber nicht zwischen Glimmerplatten wachsen. Wir haben diese Versuche erweitert. Auch Alaun mit {110} und {100} als

Auflageflächen wächst zwischen Glimmerplatten nicht. Mit {111} als Auflagefläche wächst er zwischen Gipsspaltplatten nach {010}, aber nicht, wenn {110} und {100} Auflageflächen sind. Würfelige Natriumchloratkristalle zeigten weder zwischen Glas- noch zwischen Glimmer- oder Gipsplatten Wachstum.

Der Befund Schubnikows, der bei Alaun viel geringere Druckwerte fand, als sie von Correns angegeben wurden, erklärt sich also erstens daraus, daß andere Übersättigungen verwendet wurden und

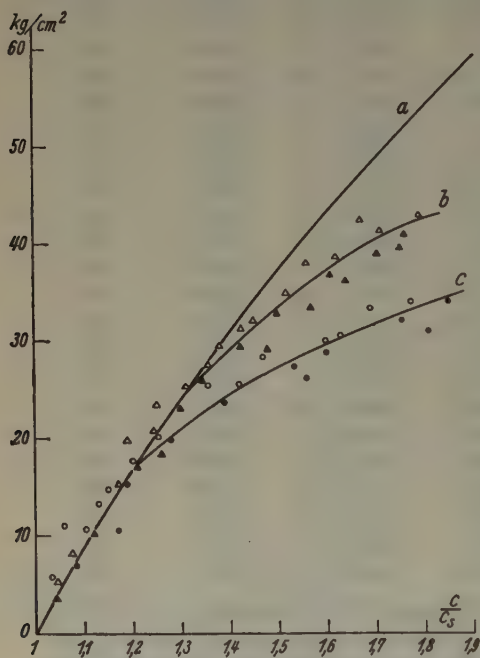


Fig. 5. Abhängigkeit des Wachstumsdruckes von der Übersättigung. Alaun 20° C, gerührte Lösung. a Berechnete Kurve. b Beobachtete Kurve für {111} ( $\Delta$  kein Wachstum,  $\blacktriangle$  Wachstum). c Beobachtete Kurve für {110} ( $\circ$  kein Wachstum,  $\bullet$  Wachstum).

zweitens aus dem Umstand, daß Schubnikow eine Kugel als Auflage benutzte, bei der verschiedene Flächenlagen des Kristalls wirksam waren. Legt man eine kleine Glaskugel auf einen Alaunkristall in übersättigter Lösung, so wird sie eingeschlossen. Glasplatten, die kleiner als die Kristalloberfläche sind, werden jedoch auf der Oktaederfläche von Alaun gehoben und bei geringer Übersättigung nicht eingeschlossen. Ist die Übersättigung groß, so wächst der Kristall um das Glasstück herum, weil das Wachstum auf den freien Flächenlagen rascher ist als unter dem Glas. Aus demselben Grunde wird die Kugel, die ja die Oberfläche nur in einem Punkt berührt, stets eingeschlossen.

Schließlich geht aus unseren Versuchen hervor, daß auch in den Fällen Einschluß erfolgt, bei denen die Übersättigung nicht groß genug ist gegenüber dem Druck, der notwendig ist, um den Fremdkörper wegzuschieben. Das dürfte z. B. der Grund sein, warum man in Tonen meist klare Gipse findet, während sie Sand einzuschließen pflegen. Das »Selbstreinigungsver-



mögen« der Kristalle beruht also auf einem Zusammenwirken verschiedener Umstände.

Die Beziehung zwischen Grenzflächenspannung und Wachstumsdruck wurde von Correns nach einem Ansatz von Des Coudres folgendermaßen zu erklären versucht: Soll der Kristall wachsen, so muß zwischen ihm und die Unterlage bzw. Auflage Flüssigkeit hineingesogen werden. Wir betrachten im folgenden nur die Unterlage: Wird der Kristall  $a$ , der an den Seiten von der Lösung  $b$  umgeben ist und auf der Unterlage  $c$  ruht, von dieser letzteren entfernt, so muß dabei Arbeit geleistet werden. Es verschwindet bei diesem Vorgang eine Grenzfläche von der Größe  $\omega$  mit der Spannung  $\sigma_{ac}$ . Dafür entstehen zwei gleich große Grenzflächen, die die Spannungen  $\sigma_{bc}$  und  $\sigma_{ab}$  haben. Hebt der Kristall nun während seines Wachsens sein eigenes und das aufgelegte Gewicht, so hat er die Arbeit

$$A = \omega (\sigma_{ac} - \sigma_{ab} - \sigma_{bc})$$

geleistet. Ein positives  $A$ , d. h. Hebung kommt nur zustande, wenn die Bedingung

$$\sigma_{ac} > \sigma_{ab} + \sigma_{bc}$$

erfüllt ist. Über  $\sigma_{ac}$  wissen wir gar nichts. Von  $\sigma_{bc}$  gibt es für Gips und reines Wasser aus Löslichkeitsbestimmungen eine Angabe (1050 dyn/cm<sup>2</sup>), die mit vielen Unsicherheiten behaftet ist.

Aus unseren Versuchen kann man schließen, daß  $\sigma_{ac}$  und  $\sigma_{ab}$  bei den verschiedenen Kristallflächen verschieden sind, das bedeutet aber den Beweis, daß die Grenzflächenspannungen verschiedener Flächen verschieden sein können. Man kann weiter schließen, daß nicht nur die Grenzflächenspannung fest/fest,  $\sigma_{ac}$ , sich mit der Flächenlage ändert, sondern auch die Grenzflächenspannung fest/flüssig,  $\sigma_{ab}$ . Wenn man als richtig unterstellt, daß verschiedene Grenzflächenspannung fest/flüssig auch verschiedene Löslichkeit bedeutet, so kommt man zu der seit der Arbeit von Valetton verworfenen Ansicht, daß die Löslichkeit verschiedener Flächen verschieden sein kann. Es kann nicht der Zweck dieser Darstellung unserer experimentellen Ergebnisse sein, die alte und seit Valettons Arbeit zur Ruhe gekommene Frage nach der Abhängigkeit der Löslichkeit von der Flächenlage ausführlich zu diskutieren. Es mag nur folgendes bemerkt werden: Valetton wies experimentell nach, daß genau bei Sättigung keine Verschiedenheit der Löslichkeit besteht und machte dies auch theoretisch wahrscheinlich. Fig. 5 zeigt, daß sich zwischen Rhombendodekaeder und Oktaeder erst bei Drucken von etwa 20 kg/cm<sup>2</sup> und Übersättigung  $c/c_s = 1,2$  Abweichungen von der thermodynamischen

Kurve und damit verschiedenes Verhalten der beiden Flächen bemerkbar machen. Genau bei Sättigung  $c/c_s = 1$  dürfte auch beim Würfel, dessen Kurve in Fig. 5 in der Abszisse verläuft, keine Abweichung zu beobachten sein.

Die verschiedene Grenzflächenspannung der Flächen beruht sicherlich auf verschiedener Struktur dieser Flächen, und man könnte denken, daß es sich um eine Art gesetzmäßiger Verwachsung handle. Wir konnten jedoch keine Gesetzmäßigkeiten der Verwachsung feststellen, wenn wir Keime von Alaun auf Glimmer oder Gips wachsen ließen. Wachsen oder Nichtwachsen unter Druck war unabhängig von der Orientierung des Kristalls gegen die Unterlage. Alaunkristalle, die mit der Würfelfläche auf Glas aufgewachsen sind, sitzen häufig so fest, daß man merklich Gewalt anwenden muß, um sie herauszuholen, während sie mit der Oktaederfläche ganz lose aufliegen. Wie  $\{100\}$  auf Glas verhalten sich  $\{111\}$  auf Glimmer und  $\{110\}$  sowie  $\{100\}$  auf Gips. Bedeckt man einen oktaedrischen Alaunkristall, der auf einer Glimmerplatte festgewachsen ist, mit einem Gipsplättchen und läßt ihn in übersättigter Lösung weiter wachsen, so hebt er die Auflage. Ein mit  $\{110\}$  auf einem Gipsplättchen festgewachsener Alaunkristall, der mit einem Glimmerplättchen bedeckt wird, hebt dieses nicht.

Vor einer Diskussion der strukturellen Gründe für diese Art des Aufwachsens sollen noch weitere Untersuchungen angestellt werden.

### Zusammenfassung.

Beim Auskristallisieren übersättigter Lösungen von Alaun, Soda und Kalziumchlorid tritt eine Volumenvermehrung ein. Sie wurde gemessen und der daraus sich ergebende Druck berechnet.

Demonstrationsversuche für diese Volumenwirkung und für die Sprengwirkung durch Hydratation werden angegeben.

Der lineare Wachstumsdruck beruht auf der Wirkung der Übersättigung. Er würde ihr direkt proportional sein, wenn nicht die Wirkung der Grenzflächenkräfte dazu käme. Die Abhängigkeit des Wachstumsdrucks von der Flächenlage des wachsenden Kristalls und von der Unter-

Tabelle V.

Auf- bzw. Unterlage	Flächen des Alaun			Natrium- chlorat
	$\{111\}$	$\{110\}$	$\{100\}$	
Glas	+	+	—	—
Gips $\{010\}$	+	—	—	—
Glimmer	—	—	—	—

bzw. Auflage gibt Tab. V, in der + Wachstum, — kein Wachstum unter Druck bedeutet.

Aus diesen Versuchen folgt, daß die Grenzflächenspannungen von {411}, {410}, {100} gegen Lösung bei Alaun verschieden sind.

#### Schrifttum.

Carl W. Correns, Über die Erklärung der sogenannten Kristallisationskraft. Sitz.-Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 11 (1926) 81 ff.

Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen. 5. Aufl.

H. A. Miers, Untersuchung über die Variation der an Kristallen beobachteten Winkel, speziell von Kalium- und Ammoniumalaun. Z. Kristallogr. 89 (1904) 220—278.

H. Mortensen, Die »Salzsprenkung« und ihre Bedeutung für die regionalklimatische Gliederung der Wüsten. Petermanns Geogr. Mitt. 5/6 (1933) 130—135.

A. Schubnikow, Vorläufige Mitteilung über die Messung der sogenannten Kristallisationskraft. Z. Kristallogr. 88 (1934) 466—469.

H. Ulich, Chemische Thermodynamik. 1930.

J. P. P. Valetton, Kristallform und Löslichkeit. Ber. über die Verhandl. d. kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig 67/68(1915/16) 1—59.

Eingegangen: 1. Februar 1939.

---

# Linienverbreiterung von verformten Metallen.

Von Ulrich Dehlinger und Albert Kochendörfer, Stuttgart.

(Aus dem II. Physikalischen Institut und dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung in Stuttgart.)

Inhalt: Messung der absoluten Breite aller Linien an gewalzten und frei gezogenen Kupferblechen. Zerlegung in Teilchengrößen- und Spannungsanteile. Konstante Teilchengröße für alle Walzgrade. Zwei mögliche Spannungszustände: 1. Homogene Dehnung und Stauchung der Teilchen. 2. Einfache Verbiegungen der Teilchen mit überlagerten kürzerperiodischen Verzerrungen.

## 1. Einleitung und experimentelle Ergebnisse.

Die bisherigen Untersuchungen über die Linienverbreiterung verformter Metalle beschränkten sich aus aufnahmetechnischen Gründen auf die letzten Linien. Dabei konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden, welchen Anteil die möglichen verbreiternden Faktoren (Teilchenkleinheit, Schwankungen der Gitterkonstanten im angestrahlten Bereich, z. B. als Folge von Spannungen) in Wirklichkeit hatten<sup>1)</sup>. In Abschnitt 2 wird nun gezeigt, daß die Linienbreite eindeutig in Teilchengrößen- und Spannungsanteil zerlegt werden kann, wenn ihr gesamter Verlauf mit dem Abbeugungswinkel bekannt ist.

Nach dem früher beschriebenen Verfahren<sup>2)</sup> konnte der eine von uns (K) erstmals die absolute Breite aller Linien an gewalzten und frei gezogenen Kupferblechen messen. Um den Einfluß der Größen auszuschalten, welche in der Rechnung nicht erfaßt werden können (Texturen, Verteilung der Intensität im Primärstrahl), war es erforderlich für die einzelnen Linien den Anstrahlwinkel  $\alpha$  ungefähr gleich dem Braggschen Winkel  $\vartheta$  zu nehmen<sup>3)</sup>, da dann alle von den verschiedenen Volumenelementen des Präparats abgebeugten Linien zusammenfallen (Fokussierung) und somit ihre Intensitätsunterschiede keine Rolle mehr spielen. Fig. 1 zeigt die Meßergebnisse an Kupfer. Die Meßgenauigkeit wurde für 50%

1) Zusammenfassende Darstellungen: R. Fricke, Z. Elektrochemie **44** (1938) 291; R. Brill und M. Renninger, Ergebn. d. techn. Röntgenkde. Bd. VI (1938) 141. Dort ausführliche Literaturangaben.

2) A. Kochendörfer, Z. Kristallogr. **97** (1937) 263. Bei diesen Untersuchungen betrug der Blendendurchmesser 0,3 mm, so daß nach (1a) die Linienbreiten größer sind als die in Fig. 1 für gezogene Proben angegebenen (Blendendurchmesser 0,1 mm).

3) Wo es erforderlich ist, den Braggschen Winkel vom laufenden Reflexionswinkel (als Funktionsveränderliche) zu unterscheiden, bezeichnen wir ersteren mit  $\vartheta_A$ .



Walzgrad an durchschnittlich 5 Versuchen für jede Linie mit jeweils neuen Proben zu  $\pm 5\%$  im Mittel festgestellt; einzelne Abweichungen betrugen  $10\%$ . Die in Fig. 2 aufgetragene reduzierte Linienbreite ergibt sich folgendermaßen aus der gemessenen Breite durch Abzug der zusätzlichen Verbreiterung infolge der von Null verschiedenen Blendengröße und infolge der  $\alpha_2$ -Linie:

Blendeneinfluß: Die Primärstrahlkegel, die von zwei Elementen der Blendeneffnung im Abstand  $\Delta D$  ausgehen, ergeben bei der getroffenen Versuchsanordnung

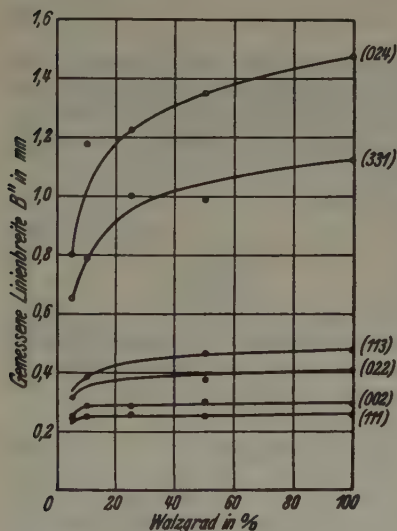


Fig. 1.

Fig. 1. Verlauf der gemessenen Linienbreite  $B''$  von Kupfer mit dem Walzgrad. Meßpunkte ( $\circ$ ) für 5, 10, 25, 50 und 99,5% Walzgrad. Cu K $\alpha$ -Strahlung, Kammerdurchmesser  $2R = 81,7$  mm, Blendendurchmesser  $D = 0,1$  mm.

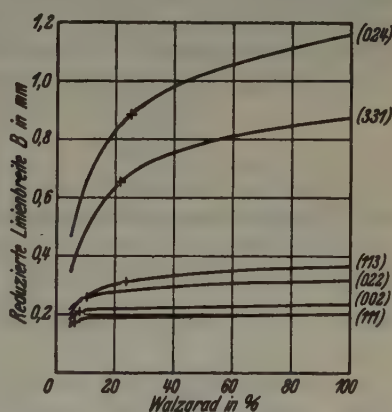


Fig. 2. .

Fig. 2. Verlauf der reduzierten Linienbreite  $B$  von Kupfer mit dem Walzgrad.  $\times$  bezeichnet die Werte von frei gezogenen Proben an den Bruchstellen.

Linien, die auf dem Film ebenfalls um  $\Delta D$  gegeneinander verschoben sind. Die bei dem Blendendurchmesser  $D$  gemessene Linie mit der Breite  $B''$  kommt also dadurch zustande, daß die auf die Blendengröße Null bezogene Linie mit der Breite  $B'$  nach beiden Seiten um die Strecke  $D/2$  kontinuierlich verschoben wird.  $B'$ , und nicht  $B''$ , ist die Breite, welche durch die obengenannten Kristalleigenschaften verursacht wird, und bei ihrer Untersuchung zu benutzen ist.

Zur Berechnung von  $B'$  aus den gemessenen  $B''$  und  $D$  können wir alle Linien durch Dreiecke annähern, deren Höhe gleich der Maximalintensität  $I_0''$  bzw.  $I_0'$ , und deren Grundlinie gleich der doppelten Breite  $2B''$  bzw.  $2B'$  der betreffenden Linien ist. Ihr Inhalt ist dann gleich der Gesamtintensität

$$I'' = I_0'' B'' \quad \text{bzw.} \quad I' = I_0' B'.$$

Eine einfache Rechnung ergibt folgende Beziehungen

$$I'' = DI' = DI'_0 B' \quad \text{und} \quad I''_0 = \frac{DI'_0}{B'} \left( B' - \frac{D}{4} \right) \quad \text{für } B' > D.$$

$$= I'_0 B' \quad \text{für } B' = D.$$

Damit wird

$$B'' = \frac{B'}{(1 - D/4B')} \quad \text{für } B' > D \quad (1a)$$

$$B'' \geq 2B' \quad \text{für } B' = D. \quad (1b)$$

Die Gesamtbreite ändert sich nach (1b) nicht merklich, solange  $B'$  zwischen 0 und  $B''/2 = D/2$  liegt. Um den Einfluß der Blendegröße genau berechnen zu können, darf diese also nicht größer sein, als die kleinste gemessene Breite. Bei den vorliegenden Untersuchungen war  $D = 0,1$  mm, so daß mit dem kleinsten  $B'' = 0,2$  mm nach Fig. 1 die Bedingung  $B'' > D$  gut erfüllt ist.

Die Auflösung von (1a) ergibt

$$B' = \frac{B''}{2} \left( 1 + \sqrt{1 - \frac{D}{B''}} \right) \quad \text{für } B'' > D \quad (2)$$

$\alpha_1$ -Einfluß: Die Breite  $B'$  selbst enthält noch die Anteile  $B$  und  $B_2$  der  $\alpha_1$  bzw.  $\alpha_2$  Linien der verwandten Röntgenstrahlung. Wenn man berücksichtigt, daß die Intensität der  $\alpha_2$ -Linie etwa halb so groß ist, wie die Intensität der  $\alpha_1$ -Linie, so erhält man in ähnlicher Weise wie oben die von R. Brill abgeleitete Formel

$$B = \frac{B'}{2} \left( 1 + \sqrt{1 - \frac{4\delta_\alpha}{3B'}} \right) \quad \frac{4\delta_\alpha}{3B'} < 0,9 \quad (3)$$

$\delta_\alpha$  ist der lineare Abstand der  $\alpha_1$ - und  $\alpha_2$ -Linien,  $B'$  die Breite nach (2). Wird  $4\delta_\alpha/3B' > 0,9$ , so beginnt das  $(\alpha_1, \alpha_2)$ -Dublett in die Einzellinien aufzuspalten, und die Linie kann nicht mehr durch ihre Gesamtintensität und Maximalintensität gekennzeichnet werden. In diesem Falle ist die »halbe Halbwertsbreite« nach der  $\alpha_1$ -Seite hin, d. h. die Breite zwischen dem Lot durch die  $\alpha_1$ -Spitze auf die Mittellinie (Äquator) des Films und dem » $\alpha_1$ -Rand« in halber  $\alpha_1$ -Spitzenhöhe gleich  $B/2^1$ .

In Fig. 2 sind die  $B$ -Kurven gezeichnet, die sich aus den  $B'$ -Kurven von Fig. 1 nach (2) und (3) ergeben. Man sieht aus den Fig. 1 und 2, daß sich die Breite der ersten Linien mit dem Walzgrad kaum ändert, die der letzten Linien dagegen stark. Dies zeigt unmittelbar, daß sich zwei Einflüsse überlagern. Man wird zunächst die ungefähr konstante Breite der ersten Linien einer gleichbleibenden Teilchengröße zuschreiben, und die Zunahme der letzten Linien Spannungen, die mit dem Walzgrad zunehmen, denn Spannungen wirken besonders auf die letzten Linien verbreiternd. Die Rechnung (Abschnitt 2) bestätigt diese Annahme.

In Abschnitt 3 wird der Spannungszustand näher untersucht.

1) Dieses Meßverfahren kann auch bei nicht aufgespaltenem  $(\alpha_1, \alpha_2)$ -Dublett angewandt werden, doch ist es dann zuverlässiger die Formel (3) zu benutzen, da durch die Schleierschwankungen die Spitze leicht verschoben werden kann, während die Breite in halber Höhe oder am Fuße der Linie dadurch kaum beeinflusst wird.

Nach dem Auge beurteilt erscheint das ( $\alpha_1\alpha_2$ )-Dublett der letzten Linien bei 25% Walzgrad bzw. bei frei gezogenen Proben wesentlich schärfer zu sein als bei 50% Walzgrad, so daß man danach große Unterschiede der Linienbreite und damit der Spannungen erwarten würde<sup>1)</sup>, während sie in Wirklichkeit verhältnismäßig klein sind. Es bestätigt sich auch hier die Erfahrung, daß das Auge Intensitätsunterschiede im allgemeinen falsch beurteilt.

## 2. Berechnung der Teilchengröße und der Gitterkonstantenänderung.

Es sei  $b$  die der Teilchengröße  $A = ma$  zukommende lineare Linienbreite der würfelförmig angenommenen Teilchen ( $a$  Gitterkonstante,  $m$  Zahl der Atome einer Teilchenkante). Bei der benutzten Versuchsanordnung ( $\kappa = \vartheta$ ) vereinfacht sich die hierfür gültige Formel von Kochendörfer (l. c.) zu der Scherrerschen Formel

$$b = \frac{3,6 \pi R}{\cos \vartheta} \eta; \quad \eta = \frac{\lambda}{4 \pi A}; \quad A = ma. \quad (4)$$

$R$  ist der Kammerhalbmesser,  $\lambda$  die Röntgenwellenlänge und  $\eta$  die Laue-sche Meßzahl.

Außer der Teilchenkleinheit bewirken auch innerhalb des angestrahlten Bereichs wechselnde Gitterverzerrungen eine Linienverbreiterung. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, entstehen durch bestimmte Verschiebungen der (wegen der Teilchenkleinheit schon verbreiterten) Linien, die zwischen zwei Höchstwerten  $\pm d/2$  kontinuierlich verteilt sind. Die Verhältnisse sind dann offenbar dieselben, wie im vorhergehenden Abschnitt bei einer von Null verschiedenen Blendengröße, so daß wir nach (2) und (4b) die Beziehungen

$$b = \frac{B}{2} (1 + \sqrt{1 - d/B}) \quad \text{für } d < B \quad (5a)$$

$$b \leq \frac{B}{2} \quad \text{für } d = B \quad (5b)$$

erhalten. Durch einfaches Differenzieren der Bragg'schen Gleichung erhält man bei langsam veränderlichen Gitterverzerrungen  $d = \frac{\delta a}{a} 4 R \operatorname{tg} \vartheta$ . Die Rechnung im folgenden Abschnitt ergibt weiter, daß  $d$  auch bei sehr rasch wechselnden Verzerrungen (für die maßgebenden größeren Reflexionswinkel  $\vartheta$ ) proportional zu  $\operatorname{tg} \vartheta$  ist. Damit kann nach (5a) bzw. (5b) und (4) die gemessene Breite  $B$  nur dann proportional zu  $1/\cos \vartheta$ , oder  $\eta(B) = B \cos \vartheta / 3,6 \pi R$  konstant für alle  $\vartheta$  sein, wenn keine Gitterverzerrungen vorhanden sind ( $d = 0$ ) und die Verbreiterung eine reine

<sup>1)</sup> Vgl. U. Dehlinger, *Annal. Physik* 2 (1929) 749.

Teilchengrößenverbreiterung ist. Für die experimentellen  $B$ -Werte von Fig. 2 erhält man die in Fig. 3 aufgetragenen  $\eta(B)$ -Werte, die, wie man sieht, für größere Walzgrade als 5% mit  $\vartheta$  zunehmen. Die für 5% Walzgrad noch vorhandenen, nach beiden Seiten gehenden, Schwankungen von  $\eta(B)$ , die auch bei höheren Walzgraden überlagert sind, könnten ohne weiteres durch Abweichungen der Teilchen von der Würfelform erklärt werden. Eine Berechnung der Teilchenform aus diesen Schwankungen dürfte jedoch kaum möglich sein, da letztere stark von der Verteilung (Textur) nicht würfelförmiger Teilchen abhängen und Vorzugslagen der Teilchen

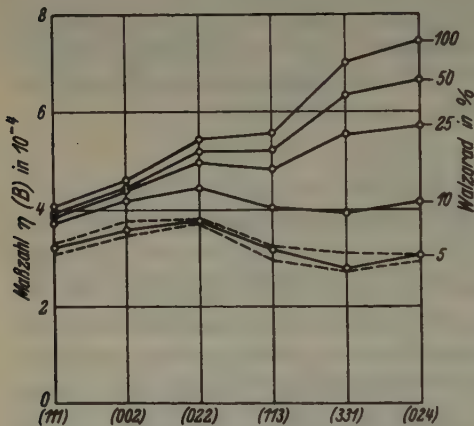


Fig. 3. Lauesche Maßzahl  $\eta(B)$  von Kupfer (nach (4) mit  $b = B$ ) für die  $B$ -Werte aus Fig. 2. Zur besseren Übersicht sind die Punkte für die einzelnen Linien durch Striche verbunden. Die nach (5a) und (4) berechneten Teilchengrößenwerte  $\eta(b)$  mit  $d = \text{const} \cdot \text{tg } \vartheta$  fallen innerhalb der durch die gestrichelten Linien bezeichneten Bereich.

(wie der Körner) bei verformten Metallen sicher vorhanden sind. Wir dürfen daher für 5% Walzgrad eine reine Teilchengrößenverbreiterung annehmen. Die Teilchengröße bei höheren Walzgraden kann demgegenüber höchstens in dem selben Maße größer sein, als die Breite der ersten Linien. Da diese jedoch nur wenig zunimmt, ist es naheliegend anzunehmen, daß die Teilchengröße für alle Walzgrade dieselbe ist, und die weiteren Verbreiterungen (auch für die ersten Linien) von Gitterverzerrungen herühren, oder mit andern Worten, daß in (5a) bzw. (5b)

$b = B$  (5%) ist. Damit erhält man mit den experimentellen  $B$ -Werten von Fig. 2  $d$ -Werte, die für alle Walzgrade mit geringen Schwankungen proportional zu  $\text{tg } \vartheta$  sind. Das stimmt aber genau mit dem oben angeführten Ergebnis der Rechnung überein. Somit entspricht nur diese Trennung der Linienbreite in einen Teilchengrößen- und Spannungsanteil allen experimentellen und theoretischen Erfordernissen.

Praktisch wurde nach (5a) bzw. (5b) aus den  $b$ - und  $B$ -Werten der letzten Linie (024) zuerst  $d_{(024)}$  und damit der Proportionalitätsfaktor  $d_{(024)}/\text{tg } \vartheta_{(024)}$  berechnet. Die mit diesem Proportionalitätsfaktor, unter der Annahme, daß  $d$  wirklich proportional zu  $\text{tg } \vartheta$  ist, erhaltenen  $d$ -Werte



für die andern Linien ergeben nach (5a) und (4)  $\eta(b)$ -Werte, die innerhalb des gestrichelten Bereichs von Fig. 3 fallen. Ihre Schwankungen liegen, wie nach obigen Bemerkungen zu fordern ist, innerhalb der Fehlergrenzen (im Mittel  $\pm 5\%$ ).

Die Rechnung im folgenden Abschnitt zeigt weiter, daß sich aus der Verschiebung  $d$  die größte im Kristall vorhandene Gitterkonstantenänderung  $\pm \delta a/a$  auch für rasch veränderliche Spannungen mit guter Annäherung ergibt aus:

$$\frac{\delta a}{a} = \frac{d}{4 R \operatorname{tg} \theta}. \quad (6)$$

Der so erhaltene Verlauf von  $\delta a/a$  mit dem Walzgrad ist in Fig. 4 aufgetragen; der Wert für die frei gezogenen Proben ist durch ein Kreuz (+) bezeichnet.

Nach Fig. 3 ist der Mittelwert von  $\eta(b) = 10^{-4}$  und damit nach (4) die mittlere Teilchengröße  $\Lambda = 4.10^{-6}$  cm.

Bei den bisher üblichen Versuchsanordnungen<sup>1)</sup> ergaben sich durch den Einfluß der Blenden- und Präparatgröße bereits bei unverformtem Material beträchtliche Breiten  $\beta$  der letzten Linien.

Bei gleichbleibenden Aufnahmebedingungen ist  $\beta$  auch in der Linienbreite  $B$  der verformten Proben erhalten, und zwar in derselben Weise wie bei uns die Breite  $b$ . Aus den Werten von  $\beta$  und  $B$  läßt sich dann nach (5a) bzw. (5b) der Wert von  $d$  berechnen. Man sieht, daß  $d$  nicht, wie meist angenommen, gleich der Differenz  $B - \beta$  ist. Es gilt vielmehr:  $d \sim 4(B - \beta)$  für  $(B - \beta) \ll \beta$ ;  $d \sim 2(B - \beta)$  für  $(B - \beta) \sim \beta$  und  $d = B \geq (B - \beta)$  für  $(B - \beta) \geq \beta$ .

Mit den Meßwerten von  $\beta$  und  $B$  von Caglioti und Sachs (l. c.)

für 58% frei gezogenes Kupfer, und von W. A. Wood (l. c.) für 60% gewalztes Kupfer erhält man so für  $\delta a/a$ -Werte von 0,19% bzw. 0,25%, die sich befriedigend unseren Werten einfügen.

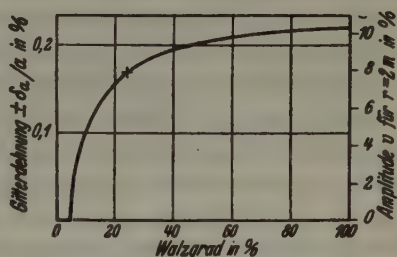


Fig. 4. Verlauf der Gitterkonstantenänderung  $\delta a/a$  mit dem Walzgrad. + bezeichnet den Wert an den Bruchstellen frei gezogener Proben.

### 3. Der Spannungszustand in verformten Metallen.

Spannungen bzw. die entsprechenden Gitterverzerrungen, die innerhalb der in Abschnitt 2 gemessenen Teilchen wesentlich homogen sind,

1) Z. B. V. Caglioti und G. Sachs, Z. Physik 74 (1932) 647. W. A. Wood, Phil. Mag. 14 (1932) 656.

im angestrahlten Bereich aber schwanken (sog. Spannungen 2. Art<sup>1)</sup>), bezeichnen wir als langsam veränderlich, solche, die innerhalb der Teilchen inhomogen sind, als rasch veränderlich. Wir werden im folgenden zeigen, daß die experimentell beobachtete Linienverbreiterung sowohl durch langsam veränderliche als durch rasch veränderliche Spannungen geeigneter Größe erklärt werden kann.

Für langsam veränderliche Spannungen gilt bekanntlich die Gl. (6) um so genauer, je mehr sie gleichmäßig um einen Mittelwert verteilt sind und je steiler die Verteilungsgrenzen abfallen. Diese Bedingungen dürften gut erfüllt sein.  $\delta a/a$  ist in diesem Falle die größte Dehnung oder Stauchung eines Teilchens. Die Spannungen selbst berechnen wir weiter unten.

Die Gitterstörungen bei rasch veränderlichen Spannungen lassen sich darstellen als Überlagerungen cosinusförmiger Störungen verschiedener Periodenlänge und Amplitude. Wir untersuchen zunächst einen einfachen Cosinusansatz und zeigen anschließend daran, daß ein solcher Ansatz eine physikalisch gut brauchbare Näherung ist<sup>2)</sup>. Die Rechnung ist in der nachfolgenden Arbeit von Kochendörfer<sup>3)</sup> für eine lineare (von einer Koordinate abhängigen) Störung durchgeführt. Man sieht leicht ein, daß, ähnlich wie bei würfelförmigen Teilchen mit kubischen Gittern, auch hier die Verbreiterung für dreidimensionale Störungen in kubischen Gittern dieselbe ist, wie für eindimensionalen Störungen, wenn Periode und Amplitude in den Achsenrichtungen dieselben Werte besitzen. Es ist heute noch nicht erforderlich, allgemeinere Störungen näher zu untersuchen (vgl. die Bemerkungen am Schluß dieses Abschnitts). Vermutlich bestehen ähnliche Verallgemeinerungen von II (7), wie von (4) bei beliebigen Teilchenformen und Orientierungen.

1) Die sog. Spannungen 1. Art, welche über mm-große Gebiete homogen sind, verursachen nur eine Linienverschiebung und können dadurch auch röntgenographisch gemessen werden (vgl. *Ergebn. d. techn. Röntgenkde.* Bd. VI).

2) Es sei hier schon bemerkt, daß der von W. Boas, *Z. Kristallogr.* 97 (1937) 354 auf S. 368 behauptete Satz, daß die Linienbreite immer mehr abnimmt, je mehr cosinusförmige Glieder bei der Fourierdarstellung weniger einfacher Störungen berücksichtigt werden, und daher eine Annäherung durch eine einzige Cosinusstörung physikalisch nicht sinnvoll ist, nicht allgemein zutrifft. Eine gliedweise Multiplikation der Reihen auf Seite 367 l. c. ist nämlich nur dann zulässig, wenn die Summen absolut konvergieren, was meist nicht der Fall ist, z. B. auch nicht bei der von Boas speziell benützten rechteckigen Störung. Übrigens ergeben für diesen Fall seine in derselben Arbeit vorher abgeleiteten Formeln (S. 365) eine zwar kleine, aber nicht Null werdende Verbreiterung (Gittergeister), widersprechen also seinem Satz.

3) Im folgenden als II bezeichnet.

Wir können uns auf eine nähere Untersuchung der Perioden  $r = m$  und  $r = 2m$  ( $r$ ,  $v$  Periode und Amplitude einer Störung, gemessen mit der Gitterkonstanten  $a$  als Einheit,  $ma = 1$  Teilchengröße) als Vertreter der Gebiete  $r \sim m$  und  $r \sim 2m$  (einfache Verbiegungen) beschränken, denn nach II besitzen Perioden  $r \ll m$  bei verformten Metallen, und Perioden  $r \gg m$  allgemein, keinen merklichen Einfluß auf die Linienbreite.

Die Ergebnisse der Rechnung sind in den Fig. 1 und 2 von II enthalten, welche den Verlauf der Intensität  $S^2/m^2$  ( $m^2 = \text{Maximalintensität des ungestörten Gitters}$ ) der Linien mit dem Bräggschen Winkel  $\vartheta_h$  als Funktion von

$$p = \frac{r}{2\pi} (A - A_h) \quad (7)$$

darstellen, wo

$$A = \frac{4\pi a}{\lambda} \sin \vartheta; \quad A_h = A(\vartheta_h). \quad (8)$$

Der Parameter der Linien ist

$$x = A_h v \quad (9)$$

$\lambda$  ist die Röntgenwellenlänge,  $\vartheta$  der laufende Reflexionswinkel<sup>1)</sup>.

Wie man aus diesen Figuren ersieht, spalten die Linien oberhalb  $x = 1$  in Einzellinien auf, die mit zunehmendem  $x$  (d. h.  $\vartheta_h$ ) immer mehr zu  $p = 0$  ( $\vartheta = \vartheta_h$ ) symmetrisch verschoben werden<sup>2)</sup>. Wir werden daher naturgemäß diese Einzellinien für sich betrachten und, ähnlich wie bei den langsam veränderlichen Spannungen, untersuchen, ob sich der experimentelle Verlauf der Linienbreite mit  $\vartheta_h$  mit den aus Fig. 1 und 2 von II zu entnehmenden Breiten  $\delta p$  und Verschiebungen  $\delta \tilde{p}$  dieser Einzellinien<sup>3)</sup> erklären läßt, wenn wir annehmen, daß die Amplituden von Störungen geeigneter Perioden bis zu bestimmten Höchstwerten etwa gleichmäßig verteilt sind.

Für  $x \geq 1$  können wir  $\delta p$  und  $\delta \tilde{p}$  unmittelbar aus den Fig. 1 und 2 von II entnehmen. Ihr Verlauf mit  $x$  ist in Fig. 5 für  $r = m$  und  $r = 2m$  aufgezeichnet.

1) Siehe Fußnote 3, S. 1.

2) Es ist bezeichnend, daß bei den rasch veränderlichen Spannungen, wo eine Unterscheidung von  $+v$  und  $-v$  keine physikalische Bedeutung besitzt, schon für ein  $v$  eine symmetrische Verschiebung nach beiden Seiten eintritt, während bei den langsam veränderlichen Spannungen die entsprechenden  $+v$  und  $-v$  je für sich eine nach einer Seite verschobene Linie ergeben.

3) Ist keine Aufspaltung in zwei Einzellinien vorhanden ( $x \leq 1$ ) so bezeichnen wir der Kürze halber eine Linie selbst als Einzellinie (mit der Verschiebung Null).

Für  $x \leq 1$  ist  $\delta \dot{p} = 0$ . Um die  $\delta p$ -Kurven bis  $x = 0$  (ungestörtes Gitter) zeichnen zu können, haben wir zu beachten, daß für ein ungestörtes Gitter ( $x = 0$ ) die Linienbreite gleich der Teilchengrößenbreite  $b$  nach (4) ist, und müssen  $b$  in das entsprechende  $\delta p(x = 0) = \delta p(0)$  umrechnen. Nach (7) und (8) erhält man allgemein für die einer

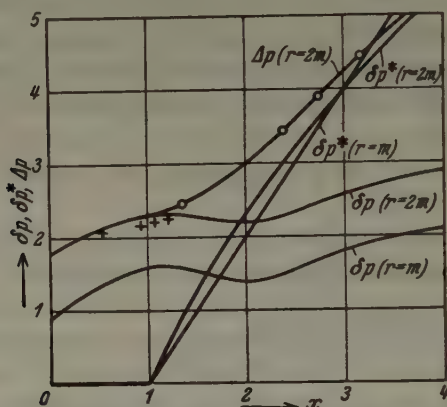


Fig. 5. Linienbreite  $\delta p$  und Verschiebung  $\delta p^*$  der Einzel-  
linien von Fig. 1 und 2 in II, sowie Gesamtbreite  $\Delta p$  für die  
rasch veränderlichen Verzerrungen mit den Perioden  $r = 2m$   
und  $r = m$ . Die Ordinaten der Kreise (O) bzw. Kreuze (+) ent-  
sprechen den gemessenen Breiten der letzten bzw. ersten  
Linie (024) bzw. (111).

Breite  $\delta p$  entsprechende lineare Breite  $b' = 2R\delta\vartheta$  bei einem Kammer-  
halbmesser  $R$ :

$$b' = \frac{3,6 \pi R}{\cos \vartheta} \eta'; \quad \eta' = \frac{\lambda}{4 \pi 0,9 r a / \delta p}. \quad (10)$$

(Dieselbe Beziehung besteht offenbar zwischen  $\delta \dot{p}$  und der entsprechenden  
linearen Verschiebung  $d^*$ :

$$d^* = \frac{R \lambda \delta \dot{p}}{r a \cos \vartheta}. \quad (11)$$

Aus (11) ersieht man unter Berücksichtigung von (8) die wichtige Tat-  
sache, von der wir unten Gebrauch machen werden, daß  $\delta \dot{p}$  proportional  
zu  $x = Av$  gleichbedeutend ist mit  $d^*$  proportional zu  $\tan \vartheta$ .

Nach (10) entspricht einem konstanten, d. h. von  $x$  unabhängigen  
 $\delta p$  eine lineare Breite, die wie eine Teilchengrößenbreite mit  $1/\cos \vartheta$  zu-  
nimmt. Die äquivalente Teilchengröße ist nach (4)

$$A' = \frac{0,9 r a}{\delta p}. \quad (12)$$



Da für ein ungestörtes Gitter ( $x = 0$ )  $\Delta' = \Delta = ma$  ist, so erhalten wir aus (12) die gesuchte Beziehung:

$$\delta p(0) = \frac{0,9}{m} r. \quad (13)$$

Nunmehr können wir, wie es in Fig. 5 geschehen ist, die  $\delta p$ -Kurven bis  $x = 0$  zeichnen<sup>1)</sup>.

Wir vergleichen nun diese Ergebnisse mit den experimentellen Ergebnissen und untersuchen zunächst, ob sie schon bei einer Störung  $r \sim m$  oder  $r \sim 2m$  allein übereinstimmen. Zu diesem Zweck haben wir zunächst aus der Breite  $\delta p$  und der Verschiebung  $\delta p^*$  nach (5a) (mit  $b = \delta p$ ,  $d = \delta p^*$  und  $B = \Delta p_{\text{ber.}}$ ) die resultierende Gesamtbreite  $\Delta p_{\text{ber.}}$  zu berechnen. Ihr Verlauf mit  $x$  ist in Fig. 5 für  $r = 2m$  gezeichnet. (Für  $x \leq 1$  wegen  $\delta p^* = 0$  allgemein  $\Delta p = \delta p$ ). Dann haben wir weiter nach (11) (mit  $d^* = B$ ,  $\delta p^* = \Delta p_{\text{exp.}}$ ) die gemessene Breite  $B$  von Fig. 2 in die entsprechende Breite  $\Delta p_{\text{exp.}}$  umzurechnen und auf der  $\Delta p_{\text{ber.}}$ -Kurve die Punkte mit  $\Delta p_{\text{exp.}}$  aufzusuchen. Die sich so ergebenden  $x$ -Werte der einzelnen Linien müssen sich dann wie ihre  $A$ -Werte verhalten ( $x = Av$ ), wenn die betrachtete  $\Delta p_{\text{ber.}}$ -Kurve den experimentellen Verlauf der Linienbreite richtig wiedergibt.

In Fig. 5 sind die Punkte  $\Delta p_{\text{exp.}}$  für die letzten Linien (024) bei 10,25, 10, 25, 50 und 100% Walzgrad auf der  $\Delta p_{\text{ber.}}$ -Kurve für  $r = 2m$  durch Kreise (○) bezeichnet. Die Kreuze (÷) in Fig. 5 geben die Werte von  $\Delta p_{\text{exp.}}$  für die erste Linie (111) und dieselben Walzgrade an; sie sind bei den  $x$ -Werten gezeichnet, die sich mit den gefundenen  $x$ -Werten der (024)-Punkte aus  $x = Av$  ergeben ( $A_{(111)} = 10,8$ ;  $A_{(024)} = 28$ ). Sie liegen so nahe an der  $\Delta p_{\text{ber.}}$ -Kurve, daß die Verzerrungen  $r \sim 2m$  allein den experimentellen Verlauf der Linienbreite mit guter Annäherung wiedergeben.

Mit den erhaltenen  $x$ -Werten der letzten Linie (024) berechnen sich aus  $x = Av$  die Werte der Amplitude  $v$ . Es ergibt sich, bis auf ganz geringe Abweichungen, derselbe Verlauf von  $v$  mit dem Walzgrad, wie für  $\delta a/a$  in Fig. 4, wo auch der Maßstab von  $v$  mit eingetragen ist. Auf dieses Ergebnis gehen wir weiter unten noch näher ein.

Aus Fig. 5 sieht man sofort, daß die Verzerrungen  $r \sim m$  allein zur Erklärung der experimentellen Verbreiterung nicht ausreichen. Denn in der Nähe der letzten Linien stimmen, wegen des maßgebenden Einflusses der Verschiebung  $\delta p^*$ , die  $\Delta p_{\text{ber.}}$ -Kurven für  $r \sim 2m$  und  $r \sim m$  ungefähr überein, in der Nähe der ersten Linien

1) Die Übergänge nach  $r \ll m$  und  $r \gg m$  vollziehen sich nach II beide in folgender Weise:  $\delta p(x) \rightarrow \delta p(0)$ ;  $\delta p^*(x) \rightarrow 0$  für alle  $x$ .

gehen sie aber in die entsprechenden  $\delta p$ -Kurven über. Die Kreuze fallen dann, bei richtiger Lage der Kreise, für  $r \sim m$  viel zu tief.

Für hohe Walzgrade findet man, daß für die erste Linie (111) schon bei  $x = 0,25$   $\Delta p_{\text{ber.}} = \delta p = \Delta p_{\text{exp.}}$  ist.

Es ist noch zu bemerken, daß den Verzerrungen  $r \sim 2m$  (Amplitude  $v_1$ ) noch Verzerrungen  $r \sim m$  mit der Amplitude  $v_2$  überlagert sein können<sup>1)</sup>, denn es ist anzunehmen, daß sich wegen Phasenbeziehungen der gestreuten Wellen die Beiträge von  $r \sim 2m$  und  $r \sim m$  so zusammensetzen können, daß die  $\Delta p_{\text{ber.}}$ -Kurve nicht wesentlich von dem in Fig. 5 gezeichneten Verlauf abweicht<sup>2)</sup>.  $v_2$  ist aber sicher kleiner als in dem Falle, in dem die Verzerrungen  $r \sim m$  allein schon die experimentelle Verbreiterung der ersten Linien bewirken würden; für hohe Walzgrade ist dieser Wert wegen  $x = Av \sim 0,25$  (s. oben) etwa 2%. Allgemein beträgt er etwa 20% des Wertes von  $v_1$  (für hohe Walzgrade z. B. ist nach Fig. 4  $v_1 \sim 10\%$ ), also ist  $v_2 < 0,2 v_1$ , vermutlich sogar  $v_2 \ll v_1$ .

Aus den in Fig. 4 erhaltenen Werten von  $v$  können wir die größte im Kristall vorhandene mittlere Gitterkonstantenänderung  $(\delta a/a)$  eines Teilchens berechnen. Für die Störung  $\Delta x = v \cos 2\pi x/r$ <sup>3)</sup> ist nämlich<sup>4)</sup>

$$\left(\frac{\delta a}{a}\right) = 0,7 \left(\frac{\partial \Delta x}{\partial x}\right)_{\text{max}} = \pm 0,7 \frac{2\pi v}{r}. \quad (14)$$

$(\delta a/a)$  ist also proportional zu  $v$  und hat damit (ebenso wie  $v$ ) denselben Verlauf mit dem Walzgrad wie  $\delta a/a$  in Fig. 4. Mit  $r = 2m = 220$  ( $A = ma = 4 \cdot 10^{-6}$  cm) ergibt sich, daß  $(\delta a/a)$  und  $\delta a/a$  von Fig. 4 zahlenmäßig genau übereinstimmen.

Den tieferen Grund für dieses Ergebnis erkennen wir, wenn wir die, für die langsam veränderlichen Störungen gültige Beziehung (6) zwischen »Amplitude«  $\delta a/a$  und Verschiebung  $d$  der »Teillinien« in dem, für die rasch veränderlichen Störungen benützten Koordinatensystem  $x = Av = A \frac{r \delta a/a}{1,4\pi}$ <sup>5)</sup> und  $\delta p^*$  ausdrücken. Nach (6) und (14) erhalten wir

$$\delta p^*_{\text{langs.}} = A \frac{r \delta a/a}{\pi} = 1,4 x. \quad (15)$$

1) Bezüglich der Verzerrungen  $r \ll m$  vgl. II. Für  $r \gg m$  ist die Störung für alle Gitterpunkte etwa gleich groß, das Gitter also nahezu unverzerrt.

2) Diese Forderung ist nur in der Umgebung der ersten Linien wesentlich, denn in der Nähe der letzten Linien wird, wie man aus Fig. 5 unmittelbar ersieht, der Verlauf von  $\Delta p_{\text{exp.}}$  schon so maßgebend durch die Verschiebung  $\delta p^*$  beeinflusst, daß dort nur so große Änderungen von  $\delta p$ , die das zulässige Maß in der Nähe der ersten Linien bei weitem übersteigen würden, merkliche Änderungen von  $\Delta p_{\text{ber.}}$  bewirken könnten.

3) Vgl. II, Fußnote 4, S. 1.

4) »Maximal« bezieht sich auf die Schwankungen von  $\delta a/a$  in einem Teilchen, »größte« auf die Schwankungen im Kristall.

5)  $r$  hat hier natürlich nur die Bedeutung einer Umrechnungsgröße. Der Umrechnungsfaktor  $r \delta a/a / 1,4\pi$  ergibt sich aus (14).

(15) faßt die für die langsam veränderlichen Störungen kennzeichnenden Eigenschaften, daß  $d$  proportional zu  $\operatorname{tg} \vartheta$  ist, und der Proportionalitätsfaktor sich durch Differentiation der Bragg'schen Gleichung ergibt, in kürzester Weise zusammen. Als drittes Merkmal kommt noch hinzu, daß die Breite der Teillinien gleich der Teilchengrößenbreite  $b$  nach (4) ist, oder anders ausgedrückt:  $\delta p(x)_{\text{langsam}} = \delta p(0)$ .

Für die rasch veränderlichen Störungen sehen wir aus Fig. 5, daß für größere  $x$ , d. h. in der Umgebung der letzten Linien, näherungsweise auch die Beziehung (15) gilt:

$$\delta \dot{p}_{\text{rasch}} \sim 1,4 x.$$

Die Breite  $\delta p$  ist zwar größer als  $\delta p(0)$ , doch erkennt man aus Fig. 5 unmittelbar, daß in dem betrachteten Gebiet von  $x$  die Verschiebung  $\delta p$  eine so maßgebende Rolle spielt, daß selbst verhältnismäßig große Schwankungen von  $\delta p$  keinen wesentlichen Einfluß auf den Verlauf von  $\Delta p$  besitzen. Unser Ergebnis, daß der Verlauf der Linienbreite mit dem Reflexionswinkel  $\vartheta$  und mit dem Walzgrad, für die langsam und rasch veränderlichen Störungen bzw. Spannungen übereinstimmen, beruht somit nach (15) und (16) darauf, daß auch bei letzteren für die maßgebenden letzten Linien (s. unten) die Verschiebung  $d^*$  proportional zu  $\operatorname{tg} \vartheta$  ist, und der Proportionalitätsfaktor durch Differentiation der Bragg'schen Gleichung erhalten wird, eine Tatsache, die wir in Abschnitt 2 wesentlich benützt haben, um die Linienbreite nach (5) und (6) eindeutig in Teilchengrößen- und Spannungsanteil zerlegen zu können.

In der Umgebung der ersten Linien liegen die Verhältnisse etwas anders. Dort spaltet eine Gesamtlinie (bei festem  $v$ ) nicht unmittelbar ersichtlich in zwei Einzellinien auf. Man sieht leicht, daß es infolgedessen möglich ist, die Linie auf viele Weisen in zwei Einzellinien geeigneter Breite und Verschiebung aufzuteilen. Physikalisch ist bei den rasch veränderlichen Störungen (wegen der Gleichwertigkeit von  $+v$  und  $-v$ ) keine dieser Möglichkeiten vor der andern ausgezeichnet. Bei den langsam veränderlichen Störungen dagegen ist eine, und zwar gerade die von uns angewandte, Zerlegung dadurch physikalisch bevorzugt, daß die um denselben Betrag gedehnten bzw. gestauchten Teilchen je eine auf diese Weise erhaltenen Einzellinien wirklich auch ergeben. Ein Vergleich der Breite und Verschiebung der Teillinien (von denen eine im ersten Fall willkürlich festgelegt werden kann) für die beiden Störungsarten wird daher im allgemeinen nicht möglich sein, die Übereinstimmung der Ergebnisse muß vielmehr für die Gesamtbreite  $\Delta p$  festgestellt werden, die bei uns leicht an Hand von Fig. 5 unter Beachtung von (15) nachzuweisen ist.

Demgegenüber ist zu betonen, daß bei einer einmal sichtbar aufgespaltenen Gesamtlinie ( $x > 1$ ) Verschiebung und Breite der Einzellinie eindeutig bestimmt sind (vgl. Fig. 2 in II). Daher genügt es, die Übereinstimmung dieser Größen für die beiden Störungsarten in der Nähe der letzten Linien festzustellen, um die in Abschnitt 2 beschriebene Zerlegung der gemessenen Linienbreite nach (5) und (6) zu begründen.



Da sich somit aus der experimentell gefundenen Linienverbreiterung dieselben Gitterkonstantenänderungen ergeben für die langsam und die rasch veränderlichen Gitterverzerrungen bzw. Spannungen, so kann aus Linienverbreiterungsmessungen allein nicht zwischen beiden Spannungsarten entschieden werden. Um die Trennung durchführen zu können, sind vergleichende magnetische Messungen, durch die ja gerade die Periodizität der Spannungen erfaßt werden kann<sup>1)</sup>, in Vorbereitung.

Unsere Untersuchungen haben also bewiesen, daß es möglich ist, die beobachteten Verbreiterungen durch näherungsweise cosinusförmig veränderliche Gitterverzerrungen, wie sie übrigens auch durch mechanische Überlegungen nahegelegt sind (Dehlinger, l. c.) zu erklären. Solange nicht durch weitere Experimente entschieden ist wie groß der Anteil dieser Spannungen neben den langsam veränderlichen Spannungen in Wirklichkeit ist, dürfte es nicht notwendig sein, unseren Ansatz weiter zu verallgemeinern, um so mehr als man aus den früheren Rechnungen von Dehlinger<sup>2)</sup> und Boas (l. c.) schon übersehen kann, daß der Cosinusansatz die rasch veränderlichen Spannungen, die überhaupt die in Frage kommende Verbreiterung ergeben, schon im wesentlichen erfaßt: Denn sowohl statistisch unregelmäßige, als Fourier-Integral darstellbare, als auch rechteckig begrenzte Verzerrungen verursachen keine merkliche Verbreiterung.

Zur Berechnung der Spannungen aus den  $\delta a/a$ -Werten sind bestimmte Annahmen über das Verhältnis der Hauptspannungen zueinander erforderlich. Ist eine Hauptspannung groß gegenüber den beiden andern, die Teilchen also im wesentlichen einseitig verzerrt, so sind die Spannungen

$$\sigma_E = E \delta a/a \quad (17)$$

wo  $E$  der Elastizitätsmodul ist. Sind dagegen alle Hauptspannungen von derselben Größenordnung, die Teilchen also allseitig gleichmäßig verzerrt, so tritt an Stelle von (17)

$$\sigma_K = \frac{3}{\kappa} \delta a/a, \quad (18)$$

$\kappa$  ist der Kompressionsmodul. Für Kupfer ist  $E \sim 12000 \text{ kg/mm}^2$ ,  $\kappa \sim 0,75 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{kg}$ , so daß für höhere Walzgrade ( $\delta a/a \sim 0,2\%$  nach Fig. 4) wird

$$\sigma_E \sim 24 \text{ kg/mm}^2; \quad \sigma_K \sim 80 \text{ kg/mm}^2. \quad (19)$$

1) Vgl. M. Kersten, Z. Physik 76 (1932) 505; 82 (1933) 723; H. Bittel, Annal. Physik 81 (1938) 219; 82 (1938) 608.

2) U. Dehlinger, Z. Kristallogr. 65 (1927) 615; Z. Metallkde. 23 (1934) 147.



Es ist nicht anzunehmen, daß einer dieser Grenzfälle vorhanden ist. Der wirkliche Spannungszustand wird vielmehr in der Mitte liegen und die Spannungen bei höheren Walzgraden somit 40 bis 50 kg/mm<sup>2</sup> betragen, Werte, die bei einer effektiven Reißfestigkeit (bezogen auf den Bruchquerschnitt) von  $\sim 60$  kg/mm<sup>2</sup> noch gut möglich sind. Mehr als größenordnungsmäßige Angaben sind bei Spannungen, die eine Linienverbreiterung verursachen, nicht zu erwarten, da die Messungen stets Mittelwerte über die Zustände vieler Teilchen ergeben.

#### 4. Zusammenfassung.

1. Es wird die absolute Breite aller Linien von gewalzten und frei gezogenen Kupferblechen gemessen. Um die Faktoren, die rechnerisch nicht erfaßt werden können (Texturen, Verteilung der Intensität im Primärstrahl) auszuschalten, sind bestimmte Aufnahmebedingungen erforderlich.

2. Als verbreiternde Ursachen kommen bei reinen Metallen Teilchenkleinheit und Gitterverzerrungen durch Spannungen in Betracht. Die Rechnung ergibt, daß sowohl für »langsam veränderliche« (innerhalb der Teilchen wesentlich homogene) Verzerrungen, als auch für »rasch veränderliche« (inhomogene) Verzerrungen, deren Periode etwa gleich der doppelten Teilchengröße ist (kleinere Perioden können über diese einfachen Verbiegungen überlagert sein, aber nur mit sehr viel kleineren Amplituden als letztere) die nach außen in Erscheinung tretende Gesamtlinie dadurch entsteht, daß die Linie mit der Teilchengrößenbreite kontinuierlich bis zu bestimmten Grenzwerten  $\pm d/2$  verschoben wird. Dabei ergibt sich  $d$  proportional zu  $\tan \vartheta$  ( $\vartheta$  Braggscher Winkel); den Proportionalitätsfaktor erhält man durch einfache Differentiation der Braggschen Gleichung.

Durch Linienbreitenmessungen allein kann somit nicht entschieden werden, in welchem gegenseitigen Verhältnis diese beiden möglichen Spannungszustände in Wirklichkeit vorhanden sind. Dazu müssen noch weitere vom Verformungszustand abhängige physikalische Eigenschaften (z. B. magnetische Koerzitivkraft) näher untersucht werden.

Die Gitterverzerrungen wurden als näherungsweise cosinusförmig angenommen. Ein von W. Boas behaupteter Satz, daß eine solche Annäherung physikalisch nicht sinnvoll sei, ist im allgemeinen nicht gültig.

3. Schon auf Grund der Tatsache, daß die langsam und rasch veränderlichen Verzerrungen Linienverschiebungen  $d$  bewirken, ist es möglich aus dem Verlauf der Linienbreite mit dem Abbeugungswinkel diese

eindeutig in Teilchengrößen- und Spannungsanteil (Verschiebung  $d$ ) zu zerlegen. Mit den experimentellen Werten der Linienbreite ergibt sich, in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Rechnung,  $d$  proportional zu  $\lg \vartheta$ . Mit den Werten von  $d$  können die Werte der größten im Kristall vorhandenen Gitterkonstantenänderung  $\delta a/a$  berechnet werden, die bis zu 30% Walzgrad rasch, von  $d$  an nur noch langsam bis zu etwa 0,2% zunehmen. Bei den einfachen Verbiegungen der Teilchen entspricht dieser Wert einer Amplitude von etwa 10%. Die Teilchengröße ergibt sich für alle Walzgrade zu  $4 \cdot 10^{-6}$  cm (etwa 100 Atomabstände).

4. Die Größe der Spannungen selbst hängt davon ab, ob die Teilchen wesentlich einseitig, oder gleichmäßig nach allen Richtungen verzerrt sind. Für den Mittelfall ergeben sich für Kupfer bei höheren Walzgraden Werte von 40–50 kg/mm<sup>2</sup>.

Eingegangen am 30. Januar 1939.

---

# Linienverbreiterung bei cosinusförmigen Gitterstörungen.

Von Albert Kochendörfer, Stuttgart.

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung in Stuttgart.)

**Zusammenfassung:** Für Cosinusförmige Gitterstörungen wird der Intensitätsverlauf der Debye-Scherrer-Linien als Funktion des laufenden Reflexionswinkels  $\vartheta$  berechnet. Es ergibt sich eine Aufspaltung der Linien in zwei symmetrisch zum Bragg'schen Winkel  $\vartheta_h$  verschobene Einzellinien (Fig. 1 und 2). Bei der Berechnung der Linienverbreiterung rasch wechselnder Gitterverzerrungen muß man daher sowohl Breite als Verschiebung dieser Einzellinien berücksichtigen.

Im folgenden sollen die in der vorhergehenden Mitteilung von Dehlinger und Kochendörfer<sup>1)</sup> benützten Aussagen über die Linienverbreiterung bei cosinusförmigen Gitterstörungen bewiesen werden. Wir schließen uns dabei an eine frühere Arbeit von Dehlinger<sup>2)</sup> an, in welcher die Rechnung für lineare Störungen und Störperioden, die klein sind gegenüber der Größe der kohärenten Bereiche (Teilchengröße), durchgeführt wurde. Wir machen über das Verhältnis dieser Größen zunächst keine Annahme, beschränken uns aber auch auf lineare Störungen<sup>3)</sup>. Die Bezeichnungen sind dieselben wie in I:

$v, \tau$  Amplitude und Periode der Störung, gemessen mit der Gitterkonstanten  $a$  als Einheit.

$$\Delta x = v \cos \frac{2\pi x}{\tau} \text{ Störungsfunktion}^4).$$

$$ma = \Delta \text{ Größe der kohärenten Bereiche (Teilchengröße), } m \gg 1.$$

$$\vartheta_h, \vartheta \text{ Bragg'scher Winkel, laufender Reflexionswinkel.}$$

$$A = \frac{4\pi a}{\lambda} \sin \vartheta; A_h = A(\vartheta_h). \lambda \text{ Röntgenwellenlänge.}$$

$$p = \frac{\tau}{2\pi} (A - A_h).$$

$$I_n(x) = \text{Besselsche Funktion } n\text{-ter Ordnung.}$$

(1)

Die Amplitude der abgelenkten Strahlung als Funktion von  $\vartheta$  ist bei geeigneter Normierung

1) Im folgenden als I zitiert.

2) U. Dehlinger, Z. Kristallogr. **65** (1927) 645; Z. Metallkde. **23** (1931) 147.

3) Über die Verallgemeinerung für dreidimensionale Störungen vgl. I, Abschnitt 3.

4) Für transversale Störungen ist das Endergebnis dasselbe, wie für die obigen Störungen, die wir als longitudinale voraussetzen, vgl. Dehlinger, I. c.).

$$S = \sum_n^{x+m-1} e^{i(Ax + Av \cos \frac{2\pi n}{r})} \quad 0 \leq x \leq r, \quad (2)$$

$x$  (ganzzahlig) ist die Phase der Störung. Mit der von H. Kayser<sup>1)</sup> angegebenen Umformung

$$e^{iAv \cos x} = I_0(Av) + 2iI_1(Av) \cos x - 2I_2(Av) \cos 2x + \dots$$

und unter Zerlegung von  $\cos$  und  $\sin$  in Exponentialfunktionen wird

$$\begin{aligned} S = e^{iA\left(x + \frac{m-1}{2}\right)} & \left\{ I_0(Av) \frac{\sin \frac{m}{2} A}{\sin \frac{1}{2} A} + iI_1(Av) \left( e^{i\frac{2\pi}{r}\left(x + \frac{m-1}{2}\right)} \frac{\sin \frac{m}{2} \left(A + \frac{2\pi}{r}\right)}{\sin \frac{1}{2} \left(A + \frac{2\pi}{r}\right)} \right. \right. \\ & + e^{-i\frac{2\pi}{r}\left(x + \frac{m-1}{2}\right)} \frac{\sin \frac{m}{2} \left(A - \frac{2\pi}{r}\right)}{\sin \frac{1}{2} \left(A - \frac{2\pi}{r}\right)} \Bigg) - I_2(Av) \left( e^{i2\frac{2\pi}{r}\left(x + \frac{m-1}{2}\right)} \frac{\sin \frac{m}{2} \left(A + 2\frac{2\pi}{r}\right)}{\sin \frac{1}{2} \left(A + 2\frac{2\pi}{r}\right)} \right. \\ & \left. \left. + e^{-i2\frac{2\pi}{r}\left(x + \frac{m-1}{2}\right)} \frac{\sin \frac{m}{2} \left(A - 2\frac{2\pi}{r}\right)}{\sin \frac{1}{2} \left(A - 2\frac{2\pi}{r}\right)} \right) + \dots \right\}. \quad (3) \end{aligned}$$

(3) stimmt bis auf die Glieder, welche den Phasenfaktor  $x$  enthalten, mit dem von Dehlinger abgeleiteten Ausdruck für  $S$  überein. Das solchen Ausdrücken entsprechende Röntgenbild ist im Zusammenhang mit Verbreiterungsuntersuchungen schon mehrfach diskutiert worden (z. B. Dehlinger, l. c.), so daß wir uns dabei kurz fassen können. Die Sinusfaktoren der einzelnen Summanden haben Hauptmaxima der Größe  $m$  bei  $A = A_h \pm n 2\pi/r$  ( $n = 0, 1, \dots$ ), so daß jede Linie  $\vartheta_h = \vartheta_h(A_h)$ , deren Lage durch das nullte Maximum  $A_h$  bestimmt ist, in Teillinien mit dem gegenseitigen Abstand

$$\Delta A = \frac{2\pi}{r} \quad (4)$$

aufgeteilt wird und zwar in die »Hauptlinie« bei  $A_h$  und die »Gittergeister« bei  $A_h \pm n 2\pi/r$ . Wegen  $m \gg 1$  können wir die Nebenmaxima der Sinusfaktoren vernachlässigen; die Teillinien erstrecken sich also von ihren Mittelpunkten symmetrisch nach beiden Seiten bis zu den ersten Nullstellen im Abstand

$$\delta A = \frac{2\pi}{m}. \quad (5)$$

$\delta A$  ist ein Maß für die Breite der Teillinien, die somit für alle denselben Wert besitzt. Der Grad mit dem sich die Teillinien gegenseitig beein-

1) H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie I, S. 438. Leipzig 1900.



flussen und damit die Form der Gesamtlinie bestimmen, wird neben ihren Phasen, durch das Verhältnis  $r:m$  maßgebend beeinflusst. Dieses Verhältnis gibt an, ob und wie weit sich die Teillinien überdecken, denn es ist nach (4) und (5)

$$\frac{\text{Abstand } \Delta A}{\text{Breite } \delta A} = \frac{m}{r}. \quad (6)$$

Dementsprechend haben wir bei der Berechnung der Intensität  $S^2$  aus (3) und der konjugiert komplexen Gleichung mehr oder weniger weit »entfernte« Glieder miteinander zu multiplizieren. Für die praktischen Zwecke genügt es die Fälle zu untersuchen, in denen eine Teillinie höchstens von ihren unmittelbaren Nachbarn beeinflusst wird (siehe unten); dies besagt offenbar  $r \leq 2m$ . Betrachten wir, wie es praktisch ja auch geschieht, nur die Umgebung einer Linie und benützen dementsprechend die Veränderliche  $A - A_h$  an Stelle von  $A$ , so erhalten wir unter Beachtung von  $J_{-n} = (-1)^n J_n$  für ganze  $n$ , nach (3) für die Intensität  $S^2$  der Linie  $\theta_h$ :

$$\begin{aligned} S^2 = & \sum_{-\infty}^{+\infty} \nu I_\nu^2(A_h \nu) \frac{\sin^2 \frac{m}{2} \left( A - A_h - \frac{2\pi \nu}{r} \right)}{\sin^2 \frac{1}{2} \left( A - A_h - \frac{2\pi \nu}{r} \right)} \\ & + 2 \sin \frac{2\pi}{r} \left( \kappa + \frac{m}{2} \right) \left( \sum_{-\infty}^{+\infty} \nu I_\nu(A_h \nu) I_{\nu+1}(A_h \nu) \frac{\sin \frac{m}{2} \left( A - A_h - \frac{2\pi \nu}{r} \right)}{\sin \frac{1}{2} \left( A - A_h - \frac{2\pi \nu}{r} \right)} \right. \\ & \left. \frac{\sin \frac{m}{2} \left( A - A_h - \frac{2\pi}{r} (\nu+1) \right)}{\sin \frac{1}{2} \left( A - A_h - \frac{2\pi}{r} (\nu+1) \right)} \right) = S_0^2 + \Sigma. \end{aligned} \quad (7)$$

$S_0^2$  ist die Intensität, die durch Überlagerung der Energie aller Teillinien entstehen würde,  $\Sigma$  enthält den Einfluß der Phasenunterschiede dieser Linien, die selbst wieder durch den Phasenfaktor  $\kappa$  der Störung bedingt sind.

Man sieht, daß wegen  $J_{-n} = (-1)^n I_n$  der Beitrag von  $\Sigma$  an der Stelle  $-\nu$  genau den negativen Wert des Beitrags an der Stelle  $+\nu$  besitzt, so daß die Gesamtlinie auf der einen Seite der Hauptlinie in derselben Weise geschwächt wird, wie auf der andern verstärkt. Nun gibt es zu jedem Wert  $\kappa_1$  einen Wert  $\kappa_2 = \kappa_1 + r/2$ , bei dem sich das Vorzeichen des ersten gemeinsamen Sinusfaktors von (7) umkehrt gegenüber dem Vorzeichen bei  $\kappa_1$ , und damit auch das Vorzeichen der Intensitätsänderung von  $\Sigma$ . Diesen Werten  $\kappa_1$  und  $\kappa_2$  entsprechen aber Gitterabschnitte, in denen die Störungen sich nur im Vorzeichen unterscheiden. Da aber in

Wirklichkeit in verformten Metallen beide Lagen als gleichwahrscheinlich anzusehen sind<sup>1)</sup> (innerhalb des gegen die Teilchengröße großen angestrahlten Bereichs), so heben sich im Mittel die Intensitätsänderungen von  $\Sigma$  auf, und wir haben (Mittelwerte überstrichen)

$$\overline{S^2} = S_0^2. \quad (8)$$

Für  $r \leq m/2$  liegen die Teillinien vollständig getrennt ( $\Sigma = 0$ ), so daß wir in Übereinstimmung mit Dehlinger (l. c.) an Stelle von (8)  $S^2 = S_0^2$  erhalten. Wir haben also weiterhin nur  $S_0^2$  zu untersuchen.

Für  $v = 0$  (ungestörtes Gitter) ist die Intensität der Gittergeister Null ( $I_v = 0$  für  $v \neq 0$ ) und die Gesamtlinie ist die Hauptlinie ( $v = 0$ ) mit der Breite (5). Für  $v \neq 0$ , d. h.  $Av \neq 0$  nimmt die Intensität der Gittergeister mit wachsendem  $Av$  zu, die der Hauptlinie ab. Bis  $Av = 1$  fällt jedoch die Intensität der Teillinien monoton mit wachsendem  $v$ , so daß bis dahin das Maximum der Gesamtlinie bei  $A_h$  bleibt, wie beim ungestörten Gitter. Die Breite der Gesamtlinie geht daher monoton mit  $Av$  von dem Wert (5) für  $v = 0$  bis zu ihrem Wert für  $Av = 1$ . Oberhalb  $Av = 1$  beginnen schließlich die Gittergeister stärker zu werden als die Hauptlinie und es sind besondere Verhältnisse durch Verlagerungen des Maximums der Gesamtlinie zu erwarten, wie die folgende Berechnung auch ergibt.

Für  $Av \neq 0$  hängt die Form und Breite der Gesamtlinie wesentlich von dem Wert von  $r/m$  ab. Ist  $r \ll m$ , so liegen nach (6) die Teillinien im Vergleich zu ihrer Breite sehr weit auseinander, so daß von einer einheitlichen Gesamtlinie nicht mehr gesprochen werden kann. Zahlenmäßig ergibt sich für die Verschiebung (4) der letzten Linien von Kupfer ( $\vartheta_h \sim 70^\circ$  bei  $CuK_\alpha$ -Strahlung,  $A_h \sim 28$ ) nach (1) eine lineare Verschiebung  $2R\Delta\vartheta = 2R\lambda/4\pi a \cos \vartheta_h \sim 60/r$  mm für  $2R = 100$  mm ( $R$  Kammerhalbmesser). Die Verbreiterung der letzten Linien bei Kupfer beträgt experimentell etwa 1 mm, so daß für Perioden unterhalb etwa 50 Atomabständen die Gittergeister außerhalb des Linienbereichs, über den photometriert wird, liegen würden. Sie tragen also zur gesamten Linie nur mit der Hauptlinie bei und bedingen damit keine Besonderheiten. Es sind unseres Wissens bei verformten Metallen bisher keine Begleiter der Linien gefunden worden, die als Gittergeister von Verzerrungen mit

1) Bei Bevorzugung einer Lage müßten Linienverschiebungen auftreten. Solche wurden von W. A. Wood (Phil. Mag. 18 (1934) 495) auch mitgeteilt, doch können sie aus den ziemlich undefinierten Linien nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Linienverschiebungen können außerdem durch Spannungen erster Art bedingt sein (vgl. Fußnote 2, S. 5 in I).

sehr kleinen Perioden hätten angesehen werden können. Daher werden solche Verzerrungen auch nur so kleine Amplituden besitzen, daß die Intensitäten  $m^2 I_p^2$  der Gittergeister im Vergleich zur Intensität  $m^2 I_0^2$  der Hauptlinie höchstens so groß sind, wie die Intensität der Schleierschwankungen im Vergleich zur mittleren Intensität der betrachteten Linie. Setzen wir für  $A_h = 20$  (mittlerer Wert)  $I_1^2(x)/I_0^2(x) \sim 0,4$ , so wird  $x \sim 0,5$ , und damit  $v = x/A_h \sim 0,025 = 2,5\%$ .

Für  $r \gg m$  ist das Gitter näherungsweise ungestört, da alle Punkte etwa dieselbe Verschiebung  $\Delta x$  erfahren, so daß auch in diesem Falle keine Beeinflussung der Linienbreite stattfindet.

Wir haben somit im folgenden nur noch die Verzerrungen, bei denen  $r$  in der Größenordnung von  $m$  ist, zu untersuchen. Wir müssen dabei unterscheiden zwischen  $r \sim m$  und  $r \sim 2m$ . Im ersten Fall ist an der Stelle des Maximalwertes einer Teillinie die Intensität ihrer beiden Nachbarlinien ungefähr Null, im zweiten Fall dagegen ungefähr gleich ihrer halben Maximalintensität. Wir berechnen für diese beiden Fälle die resultierende Gesamtintensität  $S_0^2$  an den Maximumstellen der Teillinien, d. h. für  $A = A_h - 2\pi v/r$ . Die durch diese Punkte gelegten Kurven stellen dann, wie man leicht einsieht, die Gesamtlinien für die betrachteten Werte von  $\Delta v$  dar.

Setzen wir in (7)

$$p = \frac{r}{2\pi} (A - A_h) \quad \text{und} \quad x = \Delta v, \quad (9)$$

so liegen die Maxima der Teillinien bei  $p = v$ , also bei ganzzahligen  $p$ -Werten. Ihre Größe beträgt für  $r \sim m$  (kein Einfluß der Nachbarlinien):

$$S^2(p, x) = S_0^2(p, x) \sim m^2 I_p^2(x) \quad \text{für} \quad \begin{matrix} r \sim m \\ p = 0, 1, \dots \end{matrix} \quad (10)$$

und für  $r \sim 2m$  ( $\sin^2 \pi(p-v)/\sin^2 \frac{\pi}{m}(p-v) \sim 4m^2/\pi^2 = 0,4m^2$

für  $p \sim v \pm \frac{1}{2}$ ):

$$\begin{aligned} \overline{S^2(p, x)} &= S_0^2(p, x) \sim \\ &\sim m^2 \{ I_p^2(x) + 0,4 (I_{p-1}^2(x) + I_{p+1}^2(x)) \} \quad \text{für} \quad \begin{matrix} r \sim 2m \\ p = 0, 1, \dots \end{matrix} \end{aligned} \quad (11)$$

In den Fig. 1 und 2 sind die durch diese Punkte für ganzzahlige  $x$  gehenden Kurven<sup>1)</sup> gezeichnet. Nach den obigen Bemerkungen sind diese Kurven

1) Für  $r = m$  stimmen sie nahezu mit den Kurven  $I_p^2(x)$  mit laufendem  $p$  überein.

die Gesamtlinien mit den Bragg'schen Winkeln  $\vartheta_h$ , die nach (1) den Werten  $A_h = x/v$  entsprechen.

Wie man aus den Figuren sieht, spalten die Linien in zwei Einzel-  
linien auf, die mit zunehmendem  $A v$  immer mehr symmetrisch zu  $\vartheta = \vartheta_h$   
verschoben werden. Wegen dieser Verschiebung ist es nicht möglich,

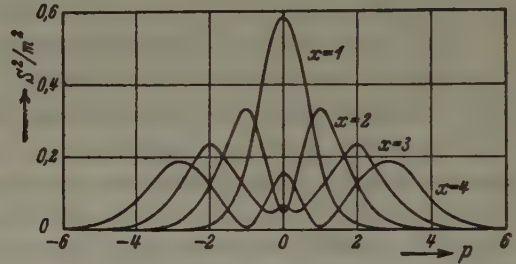


Fig. 1.  $r = m$ .

Fig. 1 und 2. Verlauf der  
(auf den Wert des ungestörten  
Gitters bezogenen) Intensität  
 $S^2(x)/m^2$  der Linien ( $x = A_h v$   
 $= \text{const.}$  für eine Linie) eines  
Gitters mit der Teilchengröße  
 $ma = \lambda$  bei einer Cosinusstö-  
rung mit der Periode  $r$  und  
Amplitude  $v$  als Funktion von  
 $p = r(A - A_h)/2\pi$ .  $A$  ist nach  
(1) proportional zu  $\sin \vartheta$  ( $\vartheta$   
laufende Reflexionswinkel),  $A_h$   
ist der dem Bragg'schen  
Winkel  $\vartheta_h$  entsprechende Wert  
von  $A$ .

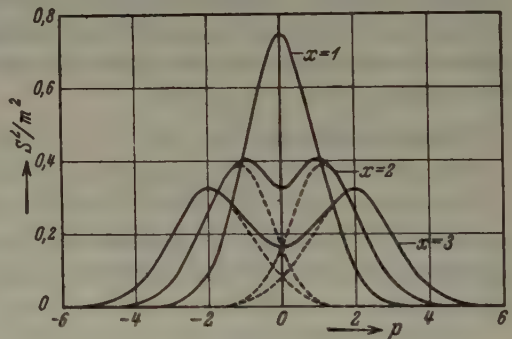


Fig. 2.  $r = 2m$  (Einfache Verbiegungen).

Die gestrichelten Kurvenstücke geben die Auf-  
spaltung der Gesamtlinien in die Einzellinien an.

eine Linie durch eine Gaussche Kurve anzunähern und die Linien-  
breite als das Verhältnis der Integralintensität zur Maximalintensität  
des »Hauptmaximums« zu definieren.

Die Auswertung und praktische Anwendung der Fig. 1 und 2 ist  
bereits in I Abschnitt 3 behandelt. Hier seien noch folgende abschließen-  
den Bemerkungen gemacht:

Für ungestörte Gitter ( $x = 0$ ) ist die Linienbreite im Maßstab  $p$   
nach (5) und (9)  $\delta p \sim r/2\pi \cdot 2\pi/m = r/m$ , d. h.  $\sim 1$  für  $r \sim m$  und  $\sim 2$



für  $r \sim 2m$ . Die Breite der Einzellinien in den Fig. 1 und 2 ( $x > 1$ ) ist näherungsweise konstant, und zwar  $\delta p \sim 2$ . Da nach den früheren Bemerkungen die Breite zwischen  $Av = 0$  und  $Av = 1$  monoton zunimmt, so sieht man, daß die Störungen  $r \sim m$  und  $r \sim 2m$  sich wesentlich dadurch voneinander unterscheiden, daß im ersten Fall bei festen  $v$  die Breite mit wachsendem  $\vartheta_\lambda$  bereits zunimmt, ehe die Verschiebung der Einzellinien bei  $Av = 1$  beginnt, während im zweiten Fall in der Hauptsache nur eine Verschiebung der Einzellinien, deren Breite ungefähr konstant ist, stattfindet. Das hat zur Folge, daß die experimentelle Linienverbreiterung im wesentlichen schon durch Verzerrungen  $r \sim 2m$  (einfache Verbiegungen) allein erklärt werden kann.

Eingegangen am 30. Januar 1939.

---

## Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

### Über das Kristallwachstum. II.

Von D. Balarew und N. Kolarow, Sofia.

Wir haben die Untersuchung der Frage über das Aufwachsen und Auflösen der Gipskristalle<sup>1)</sup> in folgenden Richtungen fortgesetzt:

1. Es war interessant, festzustellen, welche Unterschiede zwischen den Auflösungs- und Kristallisationskurven bei Gipskristallen erreicht werden können.

Es wurde in gleicher Weise wie in unserer ersten Mitteilung zur obigen Frage vorgegangen, jedoch mit noch größerer Vorsicht, um den Gipskristall bzw. die Gipskristalle möglichst *unverletzt* zu erhalten. Diese Vorsicht läßt sich aus den folgenden Beispielen erkennen:

Bei Ausführung des Versuches 6 (Tabelle I unserer ersten Mitteilung) setzt das Umrühren (60mal pro Minute) gleich nach dem Begießen des Kristalls mit neuem Wasser ein. Dabei wird aber der Gipskristall teilweise verletzt, indem die Ecken und Kanten entsprechend abgerundet werden. Jetzt haben wir den Versuch 6 (23°) folgendermaßen wiederholt: nach dem Begießen mit Wasser wurde das System 3 Tage lang unberührt gelassen, dann ein Umrühren, und zwar 10mal pro Minute, 3—5mal täglich, während zwei Tagen vorgenommen und dann erst ununterbrochen und allmählich schneller umgerührt, wobei erst nach einem Monat 60mal pro Minute umgerührt wurde.

Nach 10 Tagen, also 45 Tage nach dem Begießen mit Wasser, enthält die Lösung 0,0927 g unlöslichen Anhydrit, nach weiteren 12 Tagen wieder 0,0927 g.

Zur Prüfung, ob diese Vorsicht auch eine Erhöhung der Gleichgewichtskonzentration von oben bedingen kann, wurde jetzt die Temperatur des Systems — mit dem nach der soeben beschriebenen Weise erhaltenen Gipskristall — allmählich und langsam im Verlaufe von 12 Tagen bis auf 32° erhöht. Nach 5 Tagen, also 17 Tage nach Beginn der Temperaturerhöhung, enthält die Lösung 0,0946 g unlöslichen Anhydrit. Bei langsamer Erniedrigung der Temperatur (in 12 Stunden um 0,5°) bis zu 23° und Einhalten dieser Temperatur während 3 Tagen, enthält die Lösung 0,0942 g, nach neuen 6 Tagen (23°) bleibt diese Konzentration genau dieselbe.

Beim Wiederholen der letzten Versuche behielten wir nahezu dieselben Ergebnisse: 0,0944 g  $\text{CaSO}_4$ .

Der Gipskristall, mit welchen diese drei Bestimmungen unternommen wurden, war derselbe, mit welchen alle in der ersten Mitteilung dieser Arbeit angegebenen Versuche ausgeführt waren, also ein Kristall, der ein Jahr lang in ununterbrochener Umrührung im Wasser gelegen hat, im

1) D. Balarew, Z. Kristallogr. (A) 100 (1938) 567.

Laufe welcher Zeit 600 cbcm der Lösung sechsmal abpipettiert und mit reinem Wasser bis zu 800 cbcm ergänzt wurden.

Es konnte also bei den soeben beschriebenen Vorsichtsmaßnahmen der Unterschied zwischen der Auflösungs- und der Kristallisationskurve, welcher nach den vorherigen Versuchen 0,001 g war, auf 0,0017 g unlöslichen Anhydrit, d. h. um etwa 1% bis 2% gesteigert werden.

Dieser Unterschied liegt sicher sehr nahe beim Maximum, das sich überhaupt mit dem im Versuche gebrauchten Gipskristall realisieren läßt.

Eine noch größere Verlangsamung des Verlaufes der Versuche würde bei unserer Apparatur mit größeren Schwierigkeiten bzw. Vergrößerung der Fehlerquellen verknüpft sein, wie z. B. Verdampfung der Lösung durch den Schliff des Apparates, Kondensation des im Raum des Apparates befindlichen Wasserdampfes in der Glocke usw. Darum wurden noch langsamer verlaufende Versuche nicht gemacht.

Beobachtungen lassen uns annehmen, daß, falls man die genau nach der obenbeschriebenen Art ausgeführten Versuche in einem anderen Apparat längere Zeit — 3 bis 5 Jahre — fortsetzt, und dadurch die verletzten Stellen des ursprünglichen Gipskristalls weiter auflösen läßt, die Löslichkeitskurve von unten noch niedriger ausfallen und der in Frage kommende Unterschied noch größer erscheinen wird.

2. Bei allen unseren bisherigen Versuchen wurden die Lösungen immer in ein und derselben Richtung umgeführt, nämlich gegen die Richtung des Uhrzeigers. Ausgehend von der Theorie des Aufbaus der Verwachsungs-



Fig. 1.

konglomerate bei Realkristallsystemen, war aber zu erwarten, daß unter diesen Umständen die neuen Elementarkriställchen auf der Oberfläche des natürlichen alten Gipskristalls in einer bestimmten Richtung und unter bestimmtem Winkel verwachsen und bis zu bestimmten Dimensionen aufwachsen werden, wie z. B. auf Fig. 1 a dargestellt ist. Bei dieser Art des Verwachsens bzw. bei diesen Dimensionen des Aufwachsens kann nämlich das System unter den vorliegenden Bedingungen mit seiner Umgebung im Gleichgewicht stehen. Falls man die Richtung des Umrührens wechselt, muß das so entstehende System als metastabil erscheinen, da bei der neuen Richtung des Umrührens die neuen Elementarkriställchen in umgekehrter Richtung mit dem Gipskristall verwachsen müssen, wie z. B. auf Fig. 1 b dargestellt ist.

Es muß also bei der Veränderung der Richtung des Umrührens sich auch die Löslichkeit des Gipses verändern. Dabei muß bei der Veränderung

der Richtung des Umrührens eines sich auflösenden Systems die Löslichkeit steigen, da die sich auflösenden Kristalle, die die kritischen minimalen Dimensionen bereits erreicht, aber sich noch nicht aufgelöst haben, gegenüber der Mutterlauge metastabil erscheinen, während bei der Veränderung der Richtung des Umrührens eines aufwachsenden Systems die Konzentration der Mutterlauge sich vermindern muß, da gegenüber den nahezu maximalen Dimensionen aufweisenden Elementarkriställchen die Mutterlauge als metastabil erscheint.

Diese Folgerung aus der Theorie des Verwachsungskonglomeratbaues der Realkristallssysteme wurde experimentell bestätigt, wie das aus den in Tabelle I angegebenen Ergebnissen zu ersehen ist.

Tabelle I.

Im Prozeß des AuflöSENS bzw. des Auskristallisierens nehmen nicht viel alte Gipskristalle teil.

langes Umrühren in einer Richtung $\text{CaSO}_4$ -Gehalt in der Lösung		Umrühren in umgekehrter Richtung Dauer in Tagen $\text{CaSO}_4$ -Gehalt in der Lösung	
1. v. unten	0,0934	6	0,0940
2. v. oben	0,0940	9	0,0934
3. v. oben	0,0942	6	0,0938
		neue 6	0,0938

3. Falls unsere soeben gegebene Erklärung von der Bedeutung der Richtung des Umrührens richtig wäre, so müßte im Falle, wo im System nur ein alter bzw. nur alte Gipskristalle vorhanden sind, die Veränderung der Richtung des Umrührens keine oder fast keine Veränderung der Lage des Gleichgewichtes verursachen.

Die in Tabelle II als Beispiele angegebenen Ergebnisse bestätigen auch diese Folgerung aus unserer Vorstellung über den Bau der Realkristall-systeme.

Tabelle II.

Im System nehmen entweder nur der ursprüngliche Gipskristall oder bereits ziemlich alten Gipskristalle teil.

langes Umrühren in einer Richtung $\text{CaSO}_4$ -Gehalt in der Lösung		Umrühren in umgekehrter Richtung Dauer in Tagen $\text{CaSO}_4$ -Gehalt in der Lösung	
1. v. unten	0,0927	1	0,0929
		nach 8	0,0928
2. v. oben	0,0944	3	0,0944

4. Nach den in 2 dargestellten Erwägungen muß man erwarten, daß bei mehrmaliger Veränderung der Richtung des Umrührens eine entsprechend



mehrmalige Veränderung der Löslichkeit des Gipses von oben stattfinden kann.

Auch diese Folgerung hat sich experimentell bestätigt, wie dies aus den in Tabelle III angegebenen Ergebnissen zu ersehen ist.

Tabelle III.

---

1. v. oben in erster Richtung	0,0942	in zweiter Richtung nach 6 Tagen	0,0938
		nach 8 Tagen	0,0938
		wieder in der ersten Richtung nach 1 Tage	0,0934
		nach 3 Tagen	0,0934
2. v. oben in erster Richtung	0,0942	in zweiter Richtung nach 2 Tagen	0,0940
		nach 4 Tagen	0,0940
		wieder in der ersten Richtung nach 3 Tagen	0,0939

---

Alle in den Tab. I, II und III als ursprünglich angegebenen Konzentrationen sind Gleichgewichtskonzentrationen — in der Dauer von 3—12 Tagen, je nach dem Altern der im Prozeß teilnehmenden Kristallen, bleiben unter den vorliegenden Bedingungen konstant.

5. Die Gipslösung, die wir bei unseren Versuchen abdampfen, enthält kein *Cl* und *Fe*.

Zusammenfassend zeigen unsere Ergebnisse dieser Mitteilung

daß bei 23° der maximale Unterschied zwischen der Löslichkeit des Gipskristalls bzw. der Gipskristalle von unten und von oben bei unseren Versuchen etwa 2% des  $\text{CaSO}_4$ -Gehaltes der Lösung ausmachen konnte;

daß die Gleichgewichtskonzentration eines Systems, in welchem nur alte Gipskristalle vorhanden sind, von der Richtung des Umrührens nicht oder fast nicht abhängt, während

in einem System, in welchem auch neue, unter bestimmten Bedingungen entstehende Kristalle teilnehmen, sich die Löslichkeit bei der Änderung der Richtung des Umrührens entsprechend verändert und

daß in den letzteren Fällen die Löslichkeit beim Auflösen (von unten) über der Löslichkeit beim Auskristallisieren (von oben) liegen kann.

Die letzte Tatsache stellt keinen thermodynamischen Widerspruch dar, da die zwei an dem Gleichgewicht beteiligten Kristallsysteme von minimalen und maximalen Dimensionen nach der Theorie des Verwachsungskonglomeratbaues der Realkristallsysteme verschiedene Systeme vorstellen<sup>1)</sup>.

---

1) D. Balarew, Monatsh. f. Ch. 71 (1937) 45 bzw. S.-B. Akad. d. Wiss. Wien (IIb) 146 (1937) 491.

Unseren in den beiden Mitteilungen angegebenen Ergebnisse zeigen, daß die bisher beobachteten Übersättigungen bei der Epitaxie in der Tat eine andere Erklärung haben müssen, als die, welche man ihnen heute<sup>1)</sup> allgemein zuschreibt.

1) H. Seifert, Fortschritte der Min., Krist. u. Petrogr. **19** (1935) 165.

Sofia, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Eingegangen: 24. Januar 1939.

---

(Contribution from the Gates and Crellin Laboratories of Chemistry,  
California Institute of Technology, No. 683.)

## The Unit Cell and Space Group of $Cs_2CuCl_4$ .

By D. P. Mellor.

It has been established that the structure of  $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$  is essentially an assemblage of square coordinated  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  molecules, potassium ions, and chloride ions. No work has been reported concerning the structure of anhydrous double chlorides of copper such as cesium cupric chloride,  $Cs_2CuCl_4$ , in which square  $CuCl_4$ -groups may be present. I have carried out an X-ray study of this crystal, obtaining the results described below.

The size of the orthorhombic unit cell of cesium cupric chloride, as determined from layer line measurements on oscillation photographs taken about the three crystallographic axes, is as follows:  $a = 9.69 \text{ \AA}$ ;  $b = 12.33 \text{ \AA}$ ;  $c = 7.58 \text{ \AA}$ . These values lead to axial ratios  $a : b : c = 0.7858 : 1 : 0.6148$ , which are in good agreement with those determined goniometrically<sup>1)</sup> ( $a : b : c = 0.7855 : 1 : 0.6144$ ). No data requiring a larger unit were found on any of the completely indexed Laue photographs. The density of the crystal determined by flotation in a methylene iodide-iodoform solution is 3.42. There are thus four molecules in the unit cell.

Laue and oscillation photographs were indexed and the following types of reflections were found:

- $\{kkl\}$  present for all orders
- $\{h k 0\}$  present for all orders
- $\{h 0 l\}$  present for  $h = 2n$  only
- $\{0 k l\}$  present for  $k + l = 2n$  only.

The liquid air test for pyroelectricity gave a negative result which makes it improbable that the crystal lacks a center of symmetry. Face development of the crystal indicates that the point-group symmetry of the crystal is  $D_{2h}$ . On the assumption that this is the correct point-group the above absences

---

1) D. P. Mellor and F. M. Quodling, Z. Kristallogr. **95** (1936) 315.

lead to the space-group  $D_{2h}^{16}$  — Pnam. If the crystal is not holohedral the space group may be  $C_{2v}^7$ .

Cesium cupric chloride is closely related to the tetramethylammonium cupric salt<sup>1)</sup>, the axial ratios for which are as follows:

$$a : b : c = 0.7973 : 1 : 0.5969^2).$$

A preliminary examination of the tetramethylammonium compound has been made. The size of the unit cell from layer line measurements is  $a = 12.11$  Å,  $b = 15.5$  Å,  $c = 9.05$  Å. The density of the crystal is 1.38 which indicates that there are four molecules in the unit cell. On two Laue photographs taken with beam approximately parallel to  $c$  and  $b$  respectively the absences characteristic of the cesium salt were noted. The space-group is therefore probably  $D_{2h}^{16}$  — Pnam. While the axial ratios are very similar and the two salts belong to the same space-group they cannot be considered as strictly isomorphous. It is perhaps a little surprising that the tetramethylammonium ion replaces the cesium ion without seriously affecting the axial ratios but the enlargement of the cell is to be expected. Both structures involve many parameters and as yet no atomic arrangements have been found.

I am indebted to Professor L. Pauling for facilities enabling me to carry out this work.

1) The corresponding cobalt compound has similar cell dimensions but it is not certain yet whether it is isomorphous with the tetramethylammonium copper salt. F. M. Quodling and S. B. Cohen, private communication.

2) Topsoe, Z. Kristallogr. 8 (1884) 246.

Pasadena, California.

Received 28 January 1939.

## Strukturbericht:

### 19. Titelsammlung.

(16. Januar 1939 bis 15. März 1939.)

Bearbeitet von P. Niggli (Zürich) und W. Nowacki (Bern)  
unter Mitwirkung von

W. F. Aljawdin (Leningrad), J. D. Bernal (Cambridge), J. Garrido (Madrid),  
C. Gottfried (Berlin), T. Ito (Tôkyo), J. A. A. Ketelaar (Leiden),  
G. R. Levi (São Paulo) und L. S. Ramsdell (Ann Arbor).

#### I. Allgemeiner Teil.

□ bedeutet Ausgabe in Buchform.

##### 1. Allgemeine Strukturlehre und physikalisch-chemische Grundlagen.

G. Araki and S. Noma, Intervals of X-ray spin-doublets. *Proc. physico-math. Soc. Japan* **20** (1938) 746 bis 754.

J. Y. Beach and A. Turkevitch, Internal rotation in ethylene chlorobromide and ethylene bromide. *J. Amer. chem. Soc.* **60** (1939) 303—308, 5. Fig.

M. Bodenstein, Unser Wissen über Atom und Molekel in Abhängigkeit von der Entwicklung der Forschungsmittel. *Naturwiss.* **26** (1938) 833—838.

W. L. Bragg, Patterson diagrams in crystal analysis. *Nature*, London **143** (1939) 73—74.

□ L. Brillouin, Les tenseurs en mécanique et en élasticité. (Cours de physique théorique.) Masson et Cie., Paris 1938, 370 p. frs. 120. — *Elastizität und Struktur der festen Körper*.

L. Brillouin, On thermal dependence of elasticity in solids. *Proc. Indian Acad. Sci. [A]* **8** (1938) 251—254, 1 Fig.

□ L. de Broglie, Mécanique ondulatoire e des systèmes de corpuscules de physique mathématique. Paris: Gauthier-Villars. 1939. VI. 224 p. 400 frs.

□ Sir H. Carpenter and J. M. Robertson, *Metals*, Two vol., roy. 8 vo (10''-6¼''), 1540 pp., 577 illustr., 246 tables, the set £ 5.5 s. net. Oxford University Press, London—New-York—Toronto. 1939.

H. B. G. Casimir, On the equilibrium between spin and lattice. *Physica* **6** (1939) 156—160.

E. Cerasoli, Über die Ausdrücke symmetrisch, asymmetrisch und dissymmetrisch in der Kristallographie. *Chim. Ind., Agric., Biol., Realizzaz. corp.* **14** (1938) 170—172 [zit. nach CZ. **110** (1939) I, 59].

□ Contribution to the mechanics of solids, dedicated to Stephan Timoshenko by his friends on the occasion of his 60 birthday anniversary. New-York: Macmillan 1938. 285 p. 8°. 5.00 [zit. nach CZ. **110** (1939) I, 1505].

D. Coster and P. G. van Zanten, The effect of thermal agitation and the intensity of reflection of cathode rays from crystals. *Physica* **6** (1939) 17—26, 3 Fig.

□ A. Damiens, Cours de chimie minérale. Généralités, métalloïdes. 1937—8. Paris: Fournier et Constans. 288 pp.



Fr. 60.—, geb. fr. 75.— [zit. nach CA. 33 (1939) 1234<sup>2</sup>].

A. Eucken, Rotation von Molekeln und Ionengruppen in Kristallen. Z. Elektrochem. 45 (1939) 126—150, 14 Fig.

Chr. Finbak, Die Streuung von Röntgenstrahlen durch ein System von rotierenden Molekülen. Physik. Z. 40 (1939) 26—28. — *Theor. Abh.*

R. Forrer, Relations entre point de Curie, le moment orbital et le réseau cristallin. C. R. Acad. Sci. Paris 208 (1939) 175—177, 2 Fig.

G. Fournier, Structure géométrique de la matière et atmosphères électriques. J. Chim. physique 35 (1938) 415.

K. Freudenberg, Natürliche organische Riesenmoleküle. Naturwiss. 27 (1939) 17—22.

H. G. Grimm, Anorganische Riesenmoleküle. Naturwiss. 27 (1938) 1—11, 13 Fig.

L. Groven, Contribution à l'étude des radiations X émises dans la décharge entre électrodes extérieures en ondes entretenues. C. R. Acad. Sci. Paris 208 (1929) 182—183, 1 Fig.

J. A. Hedvall, Reaktionsversuche mit aktivierten festen Stoffen. Z. Elektrochem. 45 (1939) 83—93, 12 Fig.

W. Heintze, Strukturtheoretische Untersuchung des Trachtproblems von  $\text{NaClO}_3$ . Z. Kristallogr. [A] 100 (1939) 285—296, 5 Fig.

T. Huziwaru and I. Takesita, Reflection patterns of X-ray from crystals. J. Sci. Hiroshima Univ. 8 A (1938) 297 bis 302 [zit. nach CA. 33 (1939) 34<sup>9</sup>].

J. A. A. Ketelaar, Elektronenbeugung in Gasen. II. Die Struktur von freien Molekülen und die Art der chemischen Bindungen. Nederl. Tijds. Natuurk. 5 (1938) 233—252 [zit. nach CZ. 110 (1939) I, 890].

I. Kirvalidze, Spectral distribution of the absorption coefficient in X-rayed  $\text{NaCl}$  crystals in case of disappearance of inner tensions. C. R. (Doklady) Acad.

Sci. URSS. [N. S.] 20 (1938) 543—544, 3 Fig.

W. Kleber, Gitterenergie und Ionenanlagerung beim heteropolaren Gitter vom  $\text{CsCl}$ -Typ. Zentralbl. Min. usw. [A] 1988, 353—359, 3 Fig.

O. Klein, Quelques remarques sur le traitement approximatif du problème des électrons dans un réseau cristallin par la mécanique quantique. J. Physique Radium [7] 9 (1938) 1—12.

E. Kordes, Berechnung der Wirkungsradien von Ionen aus ihrer Molrefraktion. Naturwiss. 27 (1939) 30—31.

W. E. Lamb, jr., Capture of neutrons by atoms in a crystals. Physic. Rev. [2] 55 (1939) 190—197, 3 Fig. — *dto. ib.* 234—235.

L. D. Landau, Die Streuung von Röntgenstrahlen an Kristallen mit variabler Lamellarstruktur. Phys. Z. Sowjetunion 12 (1937) 579—585 [zit. nach CZ. 110 (1939) I, 1515].

T. László, Kristallochemie. Pótfüzetek Természettudományi Közlönyhöz 70 (1938) 49—64 [zit. nach CZ. 110 (1939) I, 1515].

M. v. Laue, Die Erwärmung des Kristalls beim Kosseffekt. Z. Physik 39 (1938) 339—343.

F. Laves, Kristallographie der Legierungen. Naturwiss. 27 (1939) 65—73, 4 Fig.

F. Laves, Übergang zwischen Ordnung und Unordnung in Ionenkristallen. Z. Elektrochem. 45 (1939) 2—16, 1 Fig. — *Klassifikation von Fehlernordnungen.*

J. E. Lennard-Jones, and A. F. Devonshire, Critical and co-operative phenomena. III. A theory of melting and the structure of liquids. Proc. Roy. Soc. London [A] 169 (1939) 317—338, 4 Fig.

J. E. Lennard-Jones and A. F. Devonshire, Critical and co-operative phenomena. IV. A theory of disorder in solids and liquids and the process of mel-

ting. Proc. Roy. Soc. London [A] **169** (1939) 88.

S. Basu and A. T. Maitra, Thermal coefficient of rocksalt by X-ray reflection. Indian J. Physics **12** (1938) 305—316, 4 Fig.

H. S. W. Massey and R. A. Buckingham, Long range forces between hydrogen molecules. Proc. Roy. Irish Acad. [A] **45** (1938) 31—45, 2 Fig.

H. Mueller, Light scattering in anisotropic media. Proc. Indian Acad. Sci. [A] **8** (1938) 267—274.

P. G. N. Nayar, A chart of the Raman bands of water in crystals. Proc. Indian Acad. Sci. [A] **8** (1938) 419—423, 2 Taf.

H. Ott, 25 Jahre Röntgeninterferenzen. Ber. physik.-med. Ges. Würzburg [N. F.] **61** (1937) 107—126, 5 Fig.

Ch. Palache, Present trends in mineralogy. Bull. Geol. Soc. America **48** (1938) 447—460. — *Prinzipien zur Neuauflage von Dana's »System«.*

L. S. Palatnik, Differentielle Röntgenstrukturanalyse. J. exp. theor. Physik **7** (1937) 1469 [zit. nach CZ. **110** (1939) I, 593].

G. Phragmén, Über die Kristallisationskerne und ihre Bedeutung beim Erstarren von Metallen. Jernkontorets Ann. **122** (1938) 108—125 [zit. nach CZ. **110** (1939) I, 340].

B. S. M. Rao and K. V. Iyengar, On a inequality concerning lattice sums. Proc. Indian Acad. Sci. [A] **8** (1938) 524—528.

W. Schottky, Statistik und Thermodynamik der Unordnungszustände in Kristallen, insbesondere bei geringer Fehlordnung. Z. Elektrochem. **45** (1939) 33—72, 2 Fig.

L. Sibaiya, Scattering of light in a rochelle salt crystal. Proc. Indian Acad. Sci. [A] **8** (1938) 393—396, 2 Fig.

G. W. Stewart, Röntgenstrahlenstreuung an einer linearen Ladungsverteilung.

Proc. Iowa Acad. Sci. **43** (1936) 268 [zit. nach CZ. **109** (1938) II, 4211].

L. W. Strock, The background effect on the density measurement of spectral lines. Tids. Kjem. Bergvesen **18** (1938) 98—101 [zit. nach CA. **33** (1939) 35\*].

Sir J. J. Thomson, Electronic waves. Phil. Mag. [7] **27** (1939) 1—32, 6 Fig.

C. Wagner, Übergänge zwischen Ordnung und Unordnung in festen und flüssigen Phasen. Z. Elektrochem. **45** (1939) 1—2.

J. L. Weatherwax, Characteristics of X-rays. Radiology **31** (1938) 464—472 [zit. nach CA. **33** (1939) 475<sup>1</sup>].

J. Weigle, Remarques sur le réseau réciproque et les surfaces de dispersion. Arch. Sci. physiques nat. Genève [5] **20** (1938) 164—202, 18 Fig.

A. H. White, Hindered molecular rotation and the dielectric behavior of condensed phases. J. chem. Physics **7** (1939) 58—60.

E. G. Zies, The concentration of the less familiar elements through igneous and related activity. Amer. J. Sci. [5] **35 A** (1938) 385—404. — *Beziehung zur Kristallchemie.*

## 2. Quasikristalline Substanzen.

J. H. Hibben, The constitution of some boric oxide compounds. Amer. J. Sci. [5] **35 A** (1938) 113—125, 3 Fig.

E. Jenkel, Untersuchungen über den Glaszustand und den Transformationspunkt der Gläser. Z. Elektrochem. **45** (1939) 202—214, 5 Fig.

R. S. Krishnan, The anomalous depolarisation of light-scattering in optical glasses. Proc. Indian Acad. Sci. [A] **8** (1938) 442—447, 4 Fig.

F. Matossi, Ultrarotes Spektrum und Struktur von Gläsern. Verh. Schweiz. Natf. Gesellsch. **119**. Vers. 1938, Chur, S. 116 (Vortragsreferat).

T. M. K. Nedungadi, Diffraction of X-ray in organic glasses. Proc. Indian Acad. Sci. [A] **8** (1938) 65—72.

N. A. Šišakov (N. A. Shishakov), Mosaic blocks of silicate glasses. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N.S.] 20 (1938) 457—459.

### 3. Flüssigkeiten.

S. R. Das, K. Das Gupta, X-ray diffraction by supercooled liquid sulphur. Nature, London 143 (1939) 332, 1 Fig.

P. Debye, Quasikristalline Struktur von Flüssigkeiten. Z. Elektrochem. 45 (1939) 174—184, 3 Fig.

P. Gaubert, Rôle des matières étrangères dans la structure des liquides cristallins. C. R. Acad. Sci. Paris 208 (1938) 1030—1032.

N. S. Gingrich, The diffraction of X-rays by liquid sulphur at different temperatures. Physic. Rev. [2] 55 (1939) 236 (Vortragsreferat).

J. H. Hildebrand, Liquid structure and energy of vaporization. J. chem. Physics 7 (1939) 1—2.

W. Kast, Anisotrope Flüssigkeiten. Z. Elektrochem. 45 (1939) 184—202, 7 Fig.

J. E. Lennard-Jones, and A. F. Devonshire, Critical and co-operative phenomena. III. A theory of melting and the structure of liquids. Proc. Roy. Soc. London [A] 169 (1939) 317—338, 4 Fig.

J. E. Lennard-Jones and A. F. Devonshire, Critical and co-operative phenomena. IV. A theory of disorder in solids and liquids and the process of melting. Proc. Roy. Soc. London [A] 169 (1939) S 8.

C. Weygand, R. Gabler, Über den Einfluß des Molekülbaus auf das Vorkommen von kristallinen Flüssigkeiten. Naturwiss. 27 (1939) 28—29, 2 Fig.

### 4. Apparate und Methodik.

J. M. Bačkovský, L'emploi des cristaux imparfaits dans la spectroscopie des rayons X. J. Physique Radium [7] 9 (1938) 471—478, 11 Fig.

R. H. V. M. Dawton, The integration of large numbers of X-ray crystal reflections. Proc. phys. Soc. London 50 (1938) 919—925, 5 Fig.

E. Dershem, X-ray photography by means of fluorescence X-radiation. J. opt. Soc. America 29 (1939) 41—42 3 Fig.

V. Dolejšek et M. Tayerle, Sur la limite du pouvoir séparateur des spectrographes à rayons X employant une méthode de focalisation à incurvation variable du cristal. J. Physique Radium [7] 9 (1938) 465—470, 6 Fig.

H. Jupnik, Bent crystal transmission spectrograph for focusing hard radiation. Rev. sci. Instrum. 10 (1939) 32—33, 1 Fig.

A. I. Krasnikov, Powerful roentgen tube. Betriebslab. 7 (1938) 307—312 [russ.; zit. nach B. 9 (1938) H. 12, 6].

C. Lanczos and G. C. Danielson, Application of trigonometric interpolation to X-ray analysis. Physic. Rev. [2] 55 (1939) 242 (Vortragsreferat).

V. N. Protopopov, A simple method for finding all possible solutions of the problem of indexing X-ray powder spectrograms of complex cubic crystals. Zhur. Eksptl. i Teor. Fiz. 8 (1938) 498 bis 505 [russ.; zit. nach MA. 10 (1939) MA 49].

S. T. Stephenson, Curved-crystal ionization spectrometer for X-rays. Rev. sci. Instrum. 10 (1939) 45—46, 1 Fig.

M. Straumanis, A. Ievičs und K. Karlsons, Hängt die Gitterkonstante von der Wellenlänge ab? Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten des  $LiF$ ,  $NaF$ ,  $As_2O_3$ ,  $TlCl$  und  $TlBr$ . Z. physik. Chem. [B] 42 (1939) 143—152.

J. J. Trillat, Ein neues Gerät zur Darstellung der Beugung von Elektronen. Elektr. Nachrichtenw. 16 (1938) 105—109 [zit. nach B. 9 (1938) H. 12, 7].

D. M. Wrinch, The analysis of discrete vector maps. Proc. Roy. Soc. London [A] 169 (1939) S 7.



D. M. Wrinch, The geometry of discrete vector maps. *Phil. Mag.* [7] 27 (1939) 98—122, 13 Fig.

W. H. Zachariassen, On the dynamical theory of X-ray diffraction in crystals. *Physic. Rev.* [2] 55 (1939) 241—242 (Vortragsreferat).

### 5. Elektronenbeugung.

S. H. Bauer, J. Y. Beach and J. H. Simons, The molecular structure of hydrogen fluoride. *J. Amer. chem. Soc.* 60 (1939) 19—24, 3 Fig.

J. Y. Beach und A. Turkevitch, Internal rotation in ethylene chlorobromide and ethylene bromide. *J. Amer. chem. Soc.* 60 (1939) 303—308, 5 Fig.

J. Y. Beach and A. Turkevich, The electron diffraction investigation of the molecular structures of cyanogen chloride and cyanogen bromide. *J. Amer. chem. Soc.* 60 (1939) 299—303, 4 Fig.

P. P. Debye, Ein neues Aufnahmeverfahren von Elektroneninterferenzen an einzelnen Molekülen. *Physik. Z.* 40 (1939) 66, 1 Fig.

Discussion on electron-diffraction and surface structure. *Proc. physic. Soc. London* 50 (1938) 961—967, 2 Fig.

L. H. Germer, Electron diffraction rings produced by hydroxide contamination. *Z. Kristallogr.* [A] 100 (1939) 277 bis 284, 3 Fig.

J. A. A. Ketelaar, Elektronenbeugung in Gasen. II. Die Struktur von freien Molekülen und die Art der chemischen Bindungen. *Nederl. Tijds. Na-*

*tuurk.* 5 (1938) 233—252 [zit. nach CZ. 110 (1939) I, 890].

F. Krause, Bestimmung der Kristallitgröße in Metall- und Metalloxydrauchen aus Röntgen- und Elektronenbeugungsdiagrammen und aus Elektronenmikroskopbildern. *Z. Elektrochem.* 45 (1939) 117. — D. Beischer, Erwiderung auf die vorstehende Bemerkung, ib. 117.

Ch. Matano, Electron diffraction by organic films, I. Fibroin, keratin and gelatine. *J. Soc. chem. Ind., Japan* [Suppl. Bind.] 42 (1939) 30 B—31 B, 3 Fig.

L. R. Maxwell and V. M. Mosley, Internuclear distances in the gas molecules  $Se_2$ ,  $HgCl$ ,  $Cu_2Cl_2$ ,  $Cu_2Br_2$  and  $Cu_2I_2$  by electron diffraction. *Physic. Rev.* [2] 55 (1939) 238 (Vortragsreferat).

S. G. Pinsker, Die Prüfung von Materialien nach der Diffraktionsmethode von schnellen Elektronen. *Betriebs-Lab.* 6 (1937) 572—579 [russ.; zit. nach CZ. 110 (1939) I, 891].

R. F. Seward and J. H. Simons, Scattering of slow electrons in, and apparent electron affinity of boron fluoride. *J. chem. Physics* 7 (1939) 2—3.

N. A. Shishakov and V. I. Kasatohkin, Orientation of surface crystals of brass by abrasion. *C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS. [N.S.]* 20 (1938) 277, 2 Fig. — *Elektronenbeugung.*

J. J. Trillat, Ein neues Gerät zur Darstellung der Beugung von Elektronen. *Elektr. Nachrichtenw.* 16 (1938) 105—109 [zit. nach B. 9 (1938) H. 12, 7].

## II. Spezieller Teil.

### 1. Elemente. Legierungen.

□ A. E. van Arkel, Reine Metalle. Herstellung, Eigenschaften, Verwendung (Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen). 67 Abb., VII, 574 S. J. Springer. 1939. RM. 49.80.

O. J. Baltzer and E. M. McNatt, Dif-

fuse scattering of  $CuK_\alpha$  X-rays from single zinc crystals. *Physic. Rev.* [2] 55 (1939) 237 (Vortragsreferat).

W. Biltz und H.-J. Ehrhorn, mit röntg. Beitr. v. K. Meisel, Über die Systeme Osmium/Phosphor und Ruthenium/Phosphor. *Z. anorg. allg. Chem.*



240 (1939) 417—428, 4 Fig. — *Pulverdiagramme*.

H. E. Blayden, H. L. Riley and A. Taylor, Studies in graphite formation. Part III. An X-ray study of the carbonisation of (a) cellulose and (b) bituminous coal. J. chem. Soc. London 1939, 67—74, 2 Fig. — *Pulverdiagramme*.

A. Boldyrew und G. Kovalev, Röntgenometrische Untersuchung von Schungit, Anthracit und Steinkohle. Ann. Inst. Mines Leningrad. 10 (1937) 3—54, 13 Fig. [russ.; dtsh. Zus.].

G. Borelius, Übergang zwischen Ordnung und Unordnung in metallischen Phasen. Z. Elektrochem. 45 (1939) 46—33, 27 Fig.

A. Boutillier, Sur la transformation renversible dans les alliages cuivre-aluminium entre 7 pour 100 et 16 pour 100 d'Al. C. R. Acad. Sci. Paris 208 (1939) 361—363.

A. J. Bradley, An X-ray investigation of cobalt-aluminium alloys. J. Inst. Metals 64 (1939) 509—546, 3 Fig. [Adv. copy]. — *Vollständige Bestimmung von  $\text{Co}_3\text{Al}_2$*  (vgl. Z. Kristallogr. [A] 90).

G. W. Brindley and P. Ridley, An X-ray investigation of atomic vibrations in cadmium. Proc. phys. Soc. London 51 (1939) 73—80, 2 Fig.

W. Bungardt und E. Osswald, Über die Rekristallisationstemperatur von Aluminium-Kupfer-Legierungen. Z. Metallkd. 81 (1939) 45—54, 6 Fig. — *Gefügeveränderung im Röntgenbild*.

□ Sir H. Carpenter and J. M. Robertson, Metals, Two vol., roy. 8 vo (10"·6¼"), 1540 pp., 577 illustr., 246 tables, the set £5.5 s. net. Oxford University Press, London—New-York-Toronto. 1939.

B. Chalmers, Metal crystals. An examination of their physical characteristics. Metal Ind., London 53 (1939) 243—246, 295—298, 323—325 [zit. nach MA. 10 (1939) MA. 111].

T. S. Chang, Superlattice formation of the type AB in an adsorbed layer. Proc. Cambridge philos. Soc. 35 (1939) 70—83, 2 Fig. — *Theor. Abh.*

M. Cook and G. K. Duddridge, The effect of drawing on the hardness and tensile strength of brass rod. J. Inst. Metals 64 (1939) 33—51, 4 Fig. [Adv. copy].

D. Coster and H. Levi, Fine structure of X-ray absorption K-edge, of  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -iron. Physica 6 (1939) 44—46, 3 Fig.

S. R. Das, K. Das Gupta, X-ray diffraction by supercooled liquid sulphur. Nature, London 143 (1939) 332, 1 Fig.

S. R. Das, K. Das Gupta, Conversion of vitreous and monoclinic ( $\alpha$ ) selenium to the hexagonal modification. Nature, London 143 (1939) 465, 1 Fig.

J. Farineau, Structure électronique de certains alliages cuivre-aluminium. C. R. Acad. Sci. Paris 208 (1939) 191 bis 192, 1 Fig.

W. Gerlach, Ferromagnetische Umwandlungen. Z. Elektrochem. 45 (1939) 151—170, 14 Fig.

N. S. Gingrich, The diffraction of X-rays by liquid sulphur at different temperatures. Physic. Rev. (2) 55 (1939) 236 (Vortragsreferat).

H. W. Greenwood, Ratschläge zur röntgenographischen Untersuchung von Leichtmetallen. Light Metals (London) 1 (1938) 360—362 [zit. nach CZ. 110 (1939) I, 1440].

F. Halla und E. Montignie, Notiz über das System Mn-Bi. Z. physik. Chem. [B] 42 (1939) 153—154.

F. Halla, R. Weil, Das Raumgitter des Aluminiumborids  $\text{AlB}_{13}$ . Naturwiss. 27 (1939) 96. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe*.

F. Halla, R. Weil, F. Götzl, Das Raumgitter der  $\zeta$ -Phase im System Fe-Zn. Naturwiss. 27 (1939) 96. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe von  $\text{FeZn}_{13}$* .

A. Hautot and J. Farineau, Wigner-Seitz-Slater theory of metals studied by X-ray emission bands. *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège* 7 (1938) 87—102 [zit. nach CA. **33** (1939) 475<sup>7</sup>].

O. Heckler, W. Hofmann und H. Hanemann, Beobachtungen über die Aushärtung und Dauerstandfestigkeit von Blei-Kalzium-Legierungen. *Z. Metallkd.* **30** (1938) 419—422, 11 Fig. — *Aufnahme einer Pb-Ca-Folie*.

J. E. Johnston, The fine structure of the X-ray adsorption edges of aluminium and zinc. *Proc. Cambridge philos. Soc.* **35** (1939) 108—113, 2 Fig.

R. Juza, H. Hahn, Kristallstruktur des  $Ge_3N_4$ . *Naturwiss.* **27** (1939) 32.

S. Kiuti, A new transformation in the iron-nickel-aluminium system. *Rep. aeronaut. Research. Inst., Tôkyô Imp. Univ.* **18** (1938) 555—581, 15 Fig. — *Div. Pulveraufnahmen*.

F. Laves, Kristallographie der Legierungen. *Naturwiss.* **27** (1939) 65—73, 4 Fig.

P. Malaval und P. Bernard, Die Physik der Metalle. I. *Mém. Artillerie franç.* **17** (1938) 3—34 [zit. nach CZ. **110** (1939) I, 28].

M. Masima, M. Kuroda, S. Sakui und H. Watanabé, The radiograph of a crystal, havin the close-packed hexagonal lattice. *Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. Tokyo* **34** (1938) 1705—1707, 130 Fig.

L. R. Maxwell and V. M. Mosley, Internuclear distances in the gas molecules  $Se_2$ ,  $HgCl$ ,  $Cu_2Cl_2$ ,  $Cu_2Br_2$  and  $Cu_2I_2$  by electron diffraction. *Physic. Rev.* [2] **55** (1939) 238 (Vortragsreferat).

E. M. McNatt and G. E. M. Jauncey, Atomic structure factors for zinc crystals at large scattering angles. *Physic. Rev.* [2] **55** (1939) 237 (Vortragsreferat).

I. I. Mirer, X-ray examination of copper alloys. *Zavods. Lab.* **7** (1938) 690 bis 693 [zit. nach CA. **33** (1939) 105<sup>4</sup>].

K. Moeller, Über die Mischkristallreihe  $Ag_3Ga$ — $AgZn$  im ternären System Silber-Gallium-Zink. *Z. Metallkd.* **31** (1939) 19—20, 1 Fig.

M. Okamoto, The nature of the transformation of the  $\beta$ -phase and its solubility in the phase in nickel-silicon alloys. *Nippon Kinzoku Gakkai — Si* **2** (1938) 544—551 [zit. nach CA. **33** (1939) 955<sup>3</sup>].

A. Osawa and N. Sibata, An X-ray investigation of copper-antimony alloys. *Nippon Kinzoku Gakkai — Si* **2** (1938) 502—510 [zit. nach CA. **33** (1939) 105<sup>4</sup>].

G. Phragmén, Über die Kristallisationskerne und ihre Bedeutung beim Erstarren von Metallen. *Jernkontorets Ann.* **122** (1938) 108—125 [zit. nach CZ. **110** (1939) I, 340].

M. R. Pickus and C. H. Mathewson, Plastic deformation and subsequent recrystallization of single crystals of  $\alpha$  brass. *Am. Inst. Mining Met. Engrs., Inst. Metals. Div., Techn. Publ. No. 989* (1938) 21 pp. [zit. nach CA. **33** (1939) 954<sup>6</sup>].

M. R. Pickus and C. H. Mathewson, On the theory of the origin of rolling textures in face-centred cubic metals. *J. Inst. Metals* **64** (1939) 555—576, 14 Fig. [Adv. copy].

A. Phillips und W. R. Meyer, Die Kristallstruktur von elektrolytischen Kupferniederschlägen. I. *J. Electrodepositors' techn. Soc.* **13** (1937) 6 S. [zit. nach CZ. **110** (1939) I, 1140].

G. D. Preston, A temperature effect in Lauephotographs. *Nature, London* **143** (1939) 77, 2 Fig.

G. S. Shdanow und Je. A. Schums-kaja, Die Textur von gewalztem Silber. *J. techn. Physik* **7** (1937) 2192—2193 [zit. nach CZ. **110** (1939) I, 341].

G. S. Shdanow und Je. A. Schums-kaja, Die Textur gewalzter fester Lösungen von Metallen mit kubischem, flächenzentriertem Gitter. *J. techn.*

Physik 7 (1937) 2194—2199 [russ.; zit. nach CZ. 110 (1939) I, 341].

R. G. Spencer, An X-ray study of the changes produced in metals by fatiguing. *Physic. Rev.* [2] 55 (1939) 242 (Vortragsreferat).

T. Takeuti, X-ray investigation of aluminium-copper alloy and duralminium aged at room and higher temperatures. *Nippon Kinzoku Gakkai-Si* 2 (1938) 514—519 [zit. nach CA. 33 (1939) 104<sup>4</sup>].

S. Tanaka, Change in structures of metals during tensile test. *Nippon Kinzoku Gakkai-Si* 2 (1938) 562—568 [zit. nach CA. 33 (1939) 951<sup>4</sup>].

W. Trzebiatowski, Über die Existenz der  $\beta$ -Phase im Arsen-Antimon-System als Antwort an P. E. Wretblad. *Z. anorg. allg. Chem.* 240 (1939) 142—144.

T. Venkatarayudu, Normal frequency of the diamond lattice. *Proc. Indian Acad. Sci. [A]* 8 (1938) 349—352, 1 Fig.

W. Webb, A study of beta-brass in single crystal form. *Physic. Rev.* [2] 55 (1939) 297—305, 6 Fig.

F. Wiechmann und M. Heimbürg, mitgeteilt von W. Biltz, Über die Verwandtschaft von Rhenium zu Arsen. *Z. anorg. allg. Chem.* 240 (1939) 129—138, 3 Fig. — *Pulverdiagramme*.

W. A. Wood, Structure of metals under deformation. *Nature, London* 143 (1939) 163—164, 1 Fig. — *Untersuchungen an Cu*.

P. E. Wretblad, Eine neue Deutung der angeblichen  $\beta$ -Phase des Systems *As-Sb*. *Z. anorg. allg. Chem.* 240 (1939) 139—141.

E. Zintl, Intermetallische Verbindungen. *Angew. Chem.* 52 (1939) 1—6, 4 Fig. — *Überblick*.

2. Hydride. Boride. Karbide. Silizide. Nitrde. Arsenide. Antimonide. Wismutide.

3. Oxyde. Hydroxyde.

A. Aguzzi, La disidratazione di  $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$ . *Gazz. chim. Ital.* 68 (1938) 816—819. — *Pulverdiagramm*.

V. Billiet and A. Vandendriesche, Hydrotenorite, its identity with tenorite. *Bull. Soc. Belge géol., paléont. hydrol.* 48 (1938) 333—337 [zit. nach CA. 33 (1939) 91<sup>5</sup>].

S. Blattmann, Nigrin aus der Umrahmung des Fahrenberg bei Vohenstrauß (Oberpfalz). *Zentralbl. Min. usw. [A]* 1939, 28—31, 2 Fig. — *Pulverdiagramme von Nigrin, Rutil und Iserin*.

G. W. Brindley and P. Ridley, The characteristic temperature of magnesium oxide. *Proc. physic. Soc. London* 51 (1939) 69—72.

G. L. Clark and W. P. Tyler, Studies on lead oxides. II. Hydrous, normal and active lead monoxides. *J. Amer. chem. Soc.* 60 (1939) 58—65, 1 Fig. — *Diagramme von PbO*.

J. R. Frederick und G. W. Fox, Röntgenstrahlenextinktion in piezoelektrisch schwingendem Quarz. *Proc. Iowa Acad. Sci.* 43 (1936) 268—269 [zit. nach CZ. 109 (1938) II, 4179].

St. Gawrich, Über die Struktur der ferromagnetischen Sauerstoffverbindungen des Eisens. *Roczniki Chemii* 18 (1938) 272—277 [poln. mit dtsh. Zus.].

L. H. Germer, Electron diffraction rings produced by hydroxide contamination. *Z. Kristallogr. [A]* 100 (1939) 277—284, 3 Fig.

O. Glemser und E. Gwinner, Über eine neue, ferromagnetische Modifikation des Eisens (III)-oxyds. *Z. anorg. allg. Chem.* 240 (1939) 161—166. — *Gitterkonstanten von  $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$* .

J. H. Hibben, The constitution of some boric oxide compounds. *Amer. J. Sci.* [5] 35 A (1938) 113—125, 3 Fig.



O. Kratky und H. Nowotny, Zur Kristallstruktur von  $\beta\text{-FeOOH}$ . Z. Kristallogr. [A] 100 (1939) 356—360, 4 Fig.

F. Krause, Bestimmung der Kristallitgröße in Metall- und Metalloxydrauchen aus Röntgen- und Elektronenbeugungsdiagrammen und aus Elektronenmikroskopbildern. Z. Elektrochem. 45 (1939) 117. — D. Beischer, Erwiderung auf die vorstehende Bemerkung, ib. 117.

C. Kröger und K.-W. Illner, Der Einfluß von Katalysatoren auf die Einstellung des Calcit-Wollastonit-Gleichgewichtes. Z. anorg. allg. Chem. 240 (1939) 273—283, 3 Fig. — *Pulverdiagramme*.

K. Spiroff, Magnetite crystals from meteoric solutions. Econ. Geol. 33 (1938) 818—828, 1 Fig. — *Röntg. Identitätsnachweis*.

M. Straumanis, A. Ieviš und K. Karlsons, Hängt die Gitterkonstante von der Wellenlänge ab? Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten des  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TlCl}$  und  $\text{TlBr}$ . Z. physik. Chem. [B] 42 (1939) 143—152.

T. Yamauti, Celite. IV. The system  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . J. Japan. Ceram. Assoc. 45 (1937) 614—631 [zit. nach CA. 33 (1939) 1465<sup>6</sup>].

E. Zintl und W. Morawietz, Über die Mischkristalle des Kryoliths mit Tonerde. Z. anorg. allg. Chem. 240 (1939) 145—149.

#### 4. Sulfide. Sulfosalze. Selenide. Telluride.

F. A. Bannister, A. Pabst and G. Vaux, The crystallography of sartorite. Amer. Min. 24 (1939) 64. — *Gitterkonstanten von  $\text{PbAs}_2\text{S}_4$* .

K. F. Chudoba und M.-Th. Mackowsky, Über die Isomorphie von Eisen und Zink in der Zinkblende. Zentralbl. Min. usw. [A] 1939, 12—24, 3 Fig. — *Gitterkonstantenzunahme mit steigendem Fe-Gehalt*.

P. W. Lange, Ein Vergleich zwischen  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ . Naturwiss. 27 (1939) 133—134. — *Vollständige Bestimmung*.

Ch. Palache and D. J. Fisher, Gratonite-preliminary description of a new mineral from Cerro de Pasco, Peru. Amer. Min. 24 (1939) 136. — *Achsenverhältnis*.

#### 5. Halogenide.

S. H. Bauer, J. Y. Beach and J. H. Simons, The molecular structure of hydrogen fluoride. J. Amer. chem. Soc. 60 (1939) 19—24, 3 Fig.

J. Y. Beach and A. Turkevitch, Internal rotation in ethylene chlorobromide and ethylene bromide. J. Amer. chem. Soc. 60 (1939) 303—308, 5 Fig.

J. Y. Beach and A. Turkevitch, The electron diffraction investigation of the molecular structures of cyanogen chloride and cyanogen bromide. J. Amer. chem. Soc. 60 (1939) 299—303, 4 Fig.

H. Brasseur, A. de Rassenfosse, Structure of the  $\text{SnCl}_4$  group. Nature, London 143 (1939) 332—333.

W. A. Gale, W. F. Foshag and M. Vonsen, Teepleite, a new mineral from Borax Lake, California. Amer. Min. 24 (1939) 48—52, 1 Fig. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe von  $\text{Na}_4\text{B}_3\text{Cl}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$* .

St. Gawrych, Über die Kristallstruktur des hellgelben basischen Quecksilberchlorids- $\text{HgO} \cdot 2\text{HgCl}_2$ . Roczniki Chemii 18 (1938) 217—249 [poln. mit dtsh. Zus.]. — *Gitterkonstanten, Translationsgruppe*.

W. Kleber, Gitterenergie und Ionenanlagerung beim heteropolaren Gitter vom  $\text{CsCl}$ -Typ. Zentralbl. Min. usw. [A] 1938, 353—359, 3 Fig.

C. H. MacGillavry, H. Nijveld, S. Dierdorp und J. Karsten, Die Kristallstruktur von  $\text{NH}_4\text{CdCl}_2$  und  $\text{RbCdCl}_2$ . Rec. Trav. chim. Pays-Bas 58 (1939) 139



bis 200, 3 Fig. — *Vollständige Bestimmung.*

L. R. Maxwell and V. M. Mosley, Internuclear distances in the gas molecules  $Se_2$ ,  $HgCl$ ,  $Cu_2Cl_2$ ,  $Cu_2Br$  and  $Cu_2I_2$  by electron diffraction. *Physic Rev.* [2] 55 (1939) 238 (Vortragsreferat).

S.-I. Mizushima and Y. Morino, Raman spectra and molecular configurations of solid ethylene dihalides. *Proc. Indian Acad. Sci.* [A] 8 (1938) 315—322, 2 Taf.

H. Moureu, M. Magat et G. Wet-roff, Effect Raman et structure des composés  $AX_5$ : pentachlorure de phosphore et homologues. *Proc. Indian Acad. Sci.* [A] 8 (1938) 336—364, 2 Fig.

R. F. Seward and J. H. Simons, Scattering of slow electrons in, and apparent electron affinity of boron fluoride. *J. chem. Physics* 7 (1939) 2—3.

M. Straumanis, A. Ievins und K. Karlsons, Hängt die Gitterkonstante von der Wellenlänge ab? Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten des  $LiF$ ,  $NaF$ ,  $As_2O_3$ ,  $TlCl$  und  $TlBr$ . *Z. physik. Chem.* [B] 42 (1939) 143—152.

E. Zintl und W. Morawietz, Über die Mischkristalle des Kryoliths mit Tonerde. *Z. anorg. allg. Chem.* 240 (1939) 145—149.

E. Zintl und A. Udgård, Über die Mischkristallbildung zwischen einigen salzartigen Fluoriden von verschiedenem Formeltypus. *Z. anorg. allg. Chem.* 240 (1939) 150—156. — *Untersuchungen an  $LiF$ - $MgF_2$ ,  $CaF_2$ - $YF_3$ ,  $SrF_2$ - $LaF_3$  und  $CaF_2$ - $ThF_4$ ; Gitterkonstanten; Substitutionsart.*

## 6. Borate.

W. A. Gale, W. F. Foshag and M. Vonsen, Teepleite, a new mineral from Borax Lake, California. *Amer. Min.* 24 (1939) 48—52, 1 Fig. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe von  $Na_4B_2Cl_2O_4 \cdot 4H_2O$ .*

J. Murdoch, Crystallography of veatchite. *Amer. Min.* 29 (1939) 130—135, 2 Fig. — *Gitterkonstanten verwertet.*

T. Watanabe, Kotoit, ein neues gesteinsbildendes Magnesiumborat. *Min. Petr. Mitt.* 50 (1939) 441—463, 9 Fig. — *Röntg. Identitätsnachweis mit  $Mg_3B_2O_6$ .*

## 7. Karbonate.

C. Kröger und K.-W. Illner, Der Einfluß von Katalysatoren auf die Einstellung des Calcit-Wollastonit-Gleichgewichtes. *Z. anorg. allg. Chem.* 240 (1939) 273—283, 3 Fig. — *Pulverdiagramme.*

G. A. Lindsay and H. C. Hoyt, The lattice constants of cerussite. *Z. Kristallogr.* [A] 100 (1939) 360—362, 1 Fig.

## 8. Nitrate.

T. M. K. Nedungadi, The scattering of light in sodium nitrate crystals. Part I. *Proc. Indian Acad. Sci.* [A] 8 (1938) 397—404, 2 Fig.

## 9. Phosphate.

G. Hägele, F. Machatschki, Britholith — ein Cererdensilikatapatit. *Naturwiss.* 27 (1939) 132—133. — *Gitterkonstanten.*

R. Klement, Isomorpher Ersatz des Phosphors in Apatiten durch Silicium und Schwefel. *Naturwiss.* 27 (1939) 57—58, 1 Fig. — *Pulverdiagramme von Mischapatiten.*

A. A. Matveenko, The microstructure of superphosphates obtained by flash drying and by the chamber method as determined by X-ray measurements. *J. Chem. Ind. (USSR.)* 15 (1938) No. 40, 31 [zit. nach CA. 33 (1939) 449<sup>6</sup>].

## 10. Arsenate. Antimonate. Wismutate.

## 11. Chromate.

## 12. Molybdate. Wolframate.

F. M. Quodling und S. B. Cohen, Röntgenuntersuchung von Chillagit. *J. Proc. Roy. Soc. New South Wales* 71

(1938) 543—546 [zit. nach CZ. 110 (1939) I, 1738]. — *Scheelittyp von  $3\text{PbWO}_4 \cdot 5\text{PbMoO}_4$* .

### 13. Sulfate. Sulfite. Thionate.

L. G. Berry, On the pseudocopiapite of Ungemach. Univ. Toronto Studies, Geol. Ser. No. 41: Contributions to Canadian Mineralogy, 1938, 7—17, 9 Fig. — *Gitterkonstanten*.

S. Bhagavantam, Interpretation of Raman spectra in crystals: anhydrite and gypsum. Proc. Indian Acad. Sci. [A] 8 (1938) 345.

E. Posnjak, The system,  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ . Amer. J. Sci. [5] 35 A (1938) 247—272, 4 Fig. — *Pulverdiagramme von Hemihydrat und  $\gamma\text{-CaSO}_4$* .

G. Tunell, H. E. Merwin and C. J. Ksanda, The crystallography of potassium tetrathionate. Amer. J. Sci. [5] 35 A (1938) 361—372, 1 Fig. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe von  $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_{10}$* .

### 14. Selenate. Tellurate.

### 15. Manganate. Rhenate.

### 16. Chlorate.

W. Heintze, Strukturtheoretische Untersuchung des Trachtproblems von  $\text{NaClO}_3$ . Z. Kristallogr. [A] 100 (1939) 285—296, 5 Fig.

### 17. Bromate. Jodate.

### 18. Osmlamate. Platinat.

### 19. Aluminate. Silikate. Titanate. Germanate. Zirkonate.

E. P. Flint, H. F. McMurdie and L. S. Wells, Formation of hydrated calcium silicates at elevated temperatures and pressures. J. Res. Nat. Bureau Standards 21 (1939) 617—638, 11 Fig. — *Röntg. Nachweis von  $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $5\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $5\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$* .

J. E. Giesecking, The mechanism of cation exchange in the montmorillonite-

beidellite-nonttronite type of clay minerals. Soil Sci. 47 (1939) 1—11, 1 Taf.

I. W. Greig and T. F. W. Barth, The system,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (nephelite, carnegieite) —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  (albite). Amer. J. Sci. [5] 35 A (1938) 93 bis 112, 2 Fig. — *Pulververgleichsaufnahmen*.

A. F. Hagner, Adsorptive clays of the Texas Gulf Coast. Amer. Min. 24 (1939) 67—108, 19 Fig. — *Pulverdiagramme*.

H.-J. Harkort, Zur Methodik der Korngrößen- und Mineralanalyse von Peliten (Auf Grund schlämanalytischer, röntgenographischer und mikroskopischer Untersuchungen an verschiedenen Vorkommen). Diss. Univ. Zürich. — Coburg 1939. Druck: Verlag des Sprechsaal, Müller u. Schmidt. 193 S., 11 Fig.

T. Ito, The existence of a monoclinic soda felspar. Z. Kristallogr. [A] 100 (1939) 297—307, 8 Fig. — *Gitterkonstanten*.

C. Kröger und K.-W. Illner, Der Einfluß von Katalysatoren auf die Einstellung des Calcit-Wollastonit-Gleichgewichtes. Z. anorg. allg. Chem. 240 (1939) 273—283, 3 Fig. — *Pulverdiagramme*.

M.-Th. Mackowsky, Zusammenhänge zwischen Optik und Chemismus der Granate in den Systemen Grossular-Melanit und Melanit-Titanmelanit. Diss. Univ. Bonn, 1938, 69 S., 22 Fig., 3 Taf. Druck: Beyer u. Hausknecht, Bielefeld. — *Gitterkonstanten*.

M. Mehmel, Neuere Methoden bei der Untersuchung der Tone. Zement 28 (1939) 45—49, 59—64, 75—80, 12 Nomo-gramme.

A. Michel-Lévy et J. Wyart, Synthèse de l'orthose et de l'albite par pneumatolyse à l'aide d'explosifs brisants. C. R. Acad. Sci. Paris 208 (1939) 293 bis 294. — *Pulverdiagramme*.

F. H. Norton, Hydrothermal formation of clay minerals in the laboratory. Amer. Min. 24 (1939) 1—17, 6 Fig. — *Röntg. Identitätsnachweise*.

P. Quensel, Minerals of the Varuträsk pegmatite. XIII. Pollucite, its vein material and alteration products. Geol. För. Förh. **60** (1938) 612—634, 7 Fig.

F. de Quervain, Zur Kenntnis des Titanklinohumites (Titanolivin). Schweiz. Min. Petr. Mitt. **18** (1938) 591—603, 6 Fig. — *Pulveraufnahmen verwertet.*

K. Spangenberg, Die wasserhaltigen Nickelsilikate. Zentralbl. Min. usw. [A] **1938**, 360—364. — *Netzebenenabstände in der Pimelit-Gruppe; Pulverdiagramme der Garnierit- und Schuchardtit-Gruppe.*

E. Thilo und G. Rogge, Chemische Untersuchungen von Silikaten, VIII. Mitteil.: Über die thermische Umwandlung des Anthophyllits  $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$ . Über die Polymorphie des Magnesitummetasilikates und über den Mechanismus der Umwandlung von Anthophyllit und Talk beim Erhitzen. Ber. Dtsch. chem. Ges. **72** (1939) 341—362, 8 Fig. — *Pulver- und Drehaufnahmen.*

## 20. Vanadate. Niobate. Tantalate. Verbindungen seltener Erden. Uranate.

### 21. Komplexverbindungen.

J. ter Berg, The structure of some optically active salts and their racemates. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58** (1939) 93—98, 2 Fig.

J. Chatt, F. G. Mann and A. F. Wells, The constitution of complex metallic salts. Part IX. The oxalate radical as a "bridging group" between metallic atoms. The structure and reactions of dichlorobis(tri-n-butyl-phosphine- $\mu$ -oxalato-dipalladium. J. chem. Soc. London **1938**, 2086—2093. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe und Pd-Lagen von  $[(Bu_3P)_2Pd_2Cl_2C_2O_4]$ .*

W. A. Gale, W. F. Foshag and M. Vonsen, Teepleite, a new mineral from Borax Lake, California. Amer. Min. **24** (1939) 48—52, 1 Fig. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe von  $Na_4B_2Cl_2O_4 \cdot 4H_2O$ .*

L. S. Ramsdell, Composition, space group and unit cell of hanksite. Amer. Min. **24** (1939) 409—415. — *Untersuchung an  $9Na_2SO_4 \cdot 2Na_2CO_3 \cdot KCl$ .*

R. Rigamonti, Struttura e costituzione chimica di alcuni ferrocianuri. Gazz. chim. Ital. **68** (1938) 803—809, 2 Fig. — *Gitterkonstanten.*

R. Rigamonti, Struttura dei cupriferrocianuri. — Nota III. Reazioni di doppio scambio tra cupriferrocianuri e cationi bivalenti. Gazz. chim. Ital. **68** (1938) 809—816, 3 Fig. — *Pulverdiagramme.*

### 22. Organische Verbindungen.

S. Banerjee, The magnetic anisotropies of some organic crystals in relation to their structures. Z. Kristallogr. [A] **100** (1939) 316—355.

J. Y. Beach and A. Turkevich, The electron diffraction investigation of the molecular structures of cyanogen chloride and cyanogen bromide. J. Amer. chem. Soc. **60** (1939) 299—303, 4 Fig.

J. D. Bernal, Vector maps and the cyclol hypothesis. Nature, London **143** (1939) 74—75.

H. E. Blayden, H. L. Riley and A. Taylor, Studies in graphite formation. Part III. An X-ray study of the carbonisation of (a) cellulose and (b) bituminous coal. J. chem. Soc. London **1939**, 67—75, 2 Fig. — *Pulverdiagramme.*

G. Centola, Formazione e decomposizione delle sodio-cellulose. Gazz. chim. Ital. **68** (1939) 825—831, 1 Fig.

G. Centola, Composti di addizione di cellulosa ed idrazina e struttura della cellulosa rigenerata da essi. Gazz. chim. Ital. **68** (1938) 831—835, 3 Fig.

F. Dupré la Tour, Dilatation et polymorphisme dans les acides gras. C. R. Acad. Sci. Paris **208** (1939) 364 bis 366, 1 Fig.

A. Eucken und K. Schäfer, Rückschlüsse aus den bisherigen Erfahrungen



über die gehemmte Rotation der  $\text{CH}_2$ -Gruppen in einfachen Kohlenwasserstoffen auf die gegenseitige Bindung. Naturwiss. 27 (1939) 122—127, 3 Fig.

K. Freudenberg, Natürliche organische Riesenmoleküle. Naturwiss. 27 (1939) 17—22.

S. T. Gross and G. L. Clark, A test of the alternate structure proposed for cellulose. Textile Research 9 (1938) 7—15 [zit. nach CA. 83 (1939) 374<sup>7</sup>].

P. H. Hermans, O. Kratky und P. Platzek, Die Netzstruktur von gequollener Hydratzellulose. Kolloid-Z. 86 (1939) 245—254, 9 Fig. — *Röntg. Untersuchung*.

C. J. Ksanda and G. Tunell, The unit cell and space-group of  $\beta$ -glycine. Amer. J. Sci. [5] 35 A (1938) 173—178, 1 Fig.

I. Langmuir and D. Wrinch, Nature of the cyclol bond. Nature, London 143 (1939) 49—52, 2 Fig.

Th. Malkin and M. L. Meara, An X-ray and thermal examination of the glycerides. Part IV. Symmetrical mixed triglycerides,  $\text{CH}(\text{O}\cdot\text{COR}')(\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{COR})_2$ . J. chem. Soc. London 1939, 103—108, 7 Fig.

Ch. Matano, Electron diffraction by organic films, I. Fibroin, keratin and gelatine. J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl. Bind.] 42 (1939) 30 B—31 B, 3 Fig.

Ch. Matano, On the X-ray diagrams of fibre structures. Proc. physico-math. Soc. Japan [3] 21 (1939) 14—20, 3 Fig.

K. H. Meyer, L. Misch et N. P. Badenhuizen, Les celluloses régénérées. (Sur la constitution de la partie cristallisée de la cellulose VII). Helv. chim. Acta 22 (1939) 59—65, 8 Fig.

I. Nitta and T. Watanabé, Electron density and interatomic distances in tetragonal pentaerythritol. Sci. Pap. Inst. physico. chem. Res. Tokyo 34 (1938) 1669—1680, 5 Fig. — *Fourieranalyse*.

M. A. Peacock, The morphology and optics of some new salts of cinchona alkaloids. Univ. of Toronto Studies, Geol. Ser., No. 41: Contributions to Canadian Mineralogy, 1938, 49—56, 6 Fig. — *Translationsgruppe und Raumgruppe des Quinidinsalzes*.

J. M. Robertson, Vector maps and heavy atoms in crystal analysis and the insulin structure. Nature, London 143 (1939) 75—76.

L. Ruzicka und K. Hofmann, Synthese des 1,40-Dimethylpicens, des 1,2,8- und des 1,2,40-Trimethylpicens und des 1,2,9,40-Tetramethylpicens. Helv. chim. Acta 22 (1939) 126—134, 1 Fig. — *Debye-Scherrer-Diagramme*.

P. Scherrer, Untersuchungen über das dielektrische Verhalten von Seignettesalz und verwandten Stoffen. Z. Elektrochem. 45 (1939) 171—174, 7 Fig.

A. Schwarz, Oppanol B, ein neuer polymerer Kohlenwasserstoff. Kunststoffe 29 (1939) 9—14, 12 Fig. — *Röntgendiagramme (in gedehntem Zustand)*.

S. S. Sidhu, X-ray study of menthol. J. appl. Physics 10 (1939) 83—84, 1 Fig. — *Gitterkonstanten der  $\alpha$ -Form*.

D. L. Talmud, Molekülorientierung und Kristallstruktur von Fettsäuren. Acta physico-chim. URSS. 8 (1938) 371 bis 372 [zit. nach CZ. 110 (1939) I, 83].

C. S. Venkateswaran, Low frequency Raman lines in organic crystals. Proc. Indian Acad. Sci. [A] 8 (1938) 448 bis 459, 7 Fig.

W. Wittstadt, Ordnung und Unordnung im Kautschuk. Z. Elektrochem. 45 (1939) 214—226.

## 23. Biologisch wichtige Substanzen.

W. T. Astbury, F. O. Bell, Structure of proteins. Nature, London 143 (1939) 280.

I. Langmuir, Structure of proteins. Nature, London, 143 (1939) 34—35 (Vortragsreferat).



I. Langmuir, Structure of proteins. Nature, London 143 (1939) 280.

F. May und L. Graf, Zur Struktur tierischer und pflanzlicher Polysaccharide. (Röntgenfeinstrukturuntersuchungen.) I. Abh. Z. Biol. 97 (1936) 167 [zit. nach N. J. Ref. I 1938, 509].

H. H. Weber, Muskeleiweißkörper und Eigenschaften des Muskels. Naturwiss. 27 (1939) 33—39, 7 Fig. — *Aufnahmen an Myosinfäden.*

## 24. Technisches. Materialprüfung.

R. Beeching, Radiographic examination of coal. II. Inst. Fuel. 22 (1938) 35—39 [zit. nach B. 10 (1939) H. 1, 2].

F. Bollenrath und E. Schiedt, Röntgenographische Spannungsmessungen bei Überschreiten der Fließgrenze an Biegestäben aus Flußstahl. Z. Ver. dtsch. Ing. 82 (1938) 1094—1098 [zit. nach CZ. 110 (1939) I, 524].

E. Brandenberger, Röntgenographische Kennzeichnung von Schienenwerkstoffen. Ber. üb. d. IV. Int. Schienentagung 1938 (Verlag Stahl u. Eisen) [zit. nach B. 10 (1939) H. 1, 4].

E. Brandenberger, Röntgenographische Untersuchung von Abnutzungsflächen an Schienenwerkstoffen. Ber. üb. d. IV. Int. Schienentagung 1938 (Verlag Stahl u. Eisen) [zit. nach B. 10 (1939) H. 1, 4].

F. Brech, Radiography and X-ray crystallography in industry. Light Metals 1938 Nov., 1939 Jan., Febr., 44 pp., 25 Fig. — *Überblick.*

G. Calbiani, L'impiego dei raggi X per il controllo delle saldature aeronautiche. Met. Ital. 30 (1938) 367—386 [zit. nach MA. 10 (1939) MA. 46].

Calvet, Jacquet and Guinier, Age hardening of aluminium-copper alloys. Acad. d. Sciences, C. R. 205 (1938) 1972 bis 1974 [zit. nach B. 10 (1939) H. 1, 5].

F. Fournier, Scientific control in light alloy manufacture. Diesel R. Y.

Tract. Nr. 73 (1938) 278—280 [zit. nach B. 10 (1939) H. 1, 3].

F. Fournier, Technique and possibilities of microradiography. Rev. Metal. 35 (1938) 349—355 [zit. nach B. 10 (1939) H. 1, 4].

L. Gillemont, Die Röntgenprüfung des Schweißens. Technika (Budapest) 19 (1938) 264—267 [zit. nach CZ. 110 (1939) I, 241].

R. Glocker, Röntgenologische Untersuchungsverfahren und ihre Anwendung auf das Fluggerät. Jb. Vereinig. Luftfahrtforsch. 1935, 196—202 [zit. nach CZ. 110 (1939) I, 241].

H. R. Isenburger, Röntgenographische Untersuchungen in Kraftwerken. Power Plant Engng. 42 (1938) 764—767 [zit. nach CZ. 110 (1939) I, 1642].

H. R. Isenburger, Report of committee on radiography — 1938. Trans. Am. Foundry. Ass. 46 (1938) 280—296 [zit. nach B. 10 (1939) H. 1, 3].

H. Kalden, Photoaufnahmen mit Röntgenblitzen. Umschau 43 (1939) 38—40, 7 Fig. — *Überblick.*

A. Karsten, Die röntgenographische Feingefügeuntersuchung in der Gießereipraxis. Gießerei, Düsseldorf 23 (1936) 57—59 [zit. nach N. J. Ref. I 1938, 511].

G. Keppeler und G. Aurich, Zur Kenntnis der Tonmineralien und ihrer Wasserbindung in Rohton und in Scherben (B 89). Sprechsaal 72 (1939) 71—75, 83—86, 10 Fig. — *Pulverdiagramme.*

Koganei and Nakamura, Researches of effects of defects in metallic arc welded parts of mild steel on mechanical properties by means of X-rays. Trans. Jap. Soc. Mech. Eng. 4 (1938) 172—178 [zit. nach B. 10 (1939) H. 1, 2].

A. I. Krasnikov, Powerful roentgen tube. Betriebslab. 7 (1938) 307—312 [russ.; zit. nach B. 9 (1938) H. 12, 6].

Krüger, Wichtige deutsche Emailrohstoffe als Ausgangsmaterialien zur Einsparung devisa-belasteter Auslandsstoffe.

Sprechsaal 72 (1939) 2—6. — *Pulverdiagramme von Weisstrübungsmitteln.*

N. N., Neuartige Röntgenprüfeinrichtung. *Abnahme* 1939, 11 [zit. nach B. 10 (1939) H. 1, 3].

T. Nishikara and K. Kozima, Possibility of measuring the internal stress of cast iron by X-rays. *Trans Soc. Mech. Eng., Japan* 4 (1938) 110—113 [jap., engl. Zus.; zit. nach MA. 10 (1939) MA. 112].

S. G. Pinsker, Die Prüfung von Materialien nach der Diffraktionsmethode von schnellen Elektronen. *Betriebs-Lab.* 6 (1937) 572—579 [russ.; zit. nach CZ. 110 (1939) I, 891].

Segall, Applications of radiology to industry. *Prat. Ind. Mecan.* 21 (1938) 419—422 [zit. nach B. 10 (1939) H. 1, 2].

R. Spies, Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung. *Werkzeugmaschine* 42 (1938) 289—297 [zit. nach B. 10 (1939) H. 1, 1].

F. Wever, M. Hempel und H. Möller, Die Veränderungen des Kristallzustandes von Stahl bei Wechselbeanspruchung bis zum Dauerbruch. *Stahl Eisen* 59 (1939) 29—33, 65 Fig. — *Magnet- und Röntgenbilder.*

## 25. Gemenge verschiedener Stoffarten.

A. F. Hagner, Adsorptive clays of the Texas Gulf Coast. *Amer. Min.* 24 (1939) 67—108, 19 Fig. — *Pulverdiagramme.*

H.-J. Harkort, Zur Methodik der Korngrößen- und Mineralanalyse von Peliten (auf Grund schlämmanalytischer, röntgenographischer und mikroskopischer Untersuchungen an verschiedenen Vorkommen). *Diss. Univ. Zürich.* — Coburg 1939. Druck: Verlag des Sprechsaal, Müller u. Schmidt. 193 S., 11 Fig.

M. Mehmel, Neuere Methoden bei der Untersuchung der Tone. *Zement* 28 (1939) 45—49, 59—64, 75—80, 12 Nomo-gramme.

H. E. Merwin and E. Posnjak, Clays and other minerals from the deep sea, hot springs, and weathered rocks. *Amer. J. Sci.* [5] 35 A (1938) 179—184. — *Röntg. Methoden.*

F. H. Norton, Hydrothermal formation of clay minerals in the laboratory. *Amer. Min.* 24 (1939) 1—17, 6 Fig. — *Röntg. Identitätsnachweise.*

P. Schachtschabel, Die Mineralien der Tonfraktionen von Böden. *Forschungsdienst* 6 (1938) 319—332 [zit. nach CZ. 110 (1939) I, 61].

R. K. Schofield, Physical chemistry of clay. *Brit. Clayworker* 47 (1938) 208 bis 210 [zit. nach CA. 33 (1939) 1112<sup>9</sup>].

# Über die isomorphe Vertretbarkeit von $H$ , $OH$ , $NH_2$ , $CH_3$ und $Cl$ im Kristallgitter des Naphthalins.

## (Zur Isomorphie und Mischbarkeit organischer Verbindungen. I.)

Von A. Neuhaus, Freiberg (Sachsen)

### Plan:

- A. Einführung und Problemstellung.
- B. Zur Kristallographie der  $\beta$ -Naphthalinabkömmlinge.
  - I. Kristallographie des  $\beta$ -Naphthols. (Goniometrische, mikroskopische und Röntgenuntersuchungen).
  - II. Kristallographie des  $\beta$ -Naphthylamins. (Mikroskopische und Röntgenuntersuchungen.)
  - III. Kristallographie des  $\beta$ -Methylnaphthalins (Mikroskopische und Röntgenuntersuchungen.)
  - IV. Kristallographie des  $\beta$ -Chlornaphthalins. (Mikroskopische und Röntgenuntersuchungen.)
- C. Zusammenfassung.

### A. Einführung und Problemstellung.

So hoch entwickelt unser Wissen über die Gesetze der isomorphen Vertretbarkeit in den Kristallgittern der anorganischen und metallischen Substanzen ist, so dürftig sind unsere Kenntnisse bis zum heutigen Tage über die Bedingungen und Möglichkeiten für Isomorphie und Mischbarkeit bei organischen Substanzen. Und das, obwohl Forscher wie P. v. Groth und eine Reihe bedeutender Schüler<sup>1)</sup> (1, 2), G. Bruni, F. Garelli und Schüler (3, 4) u. v. a. der Kristallchemie der organischen Substanzen einen Großteil ihrer Arbeitskraft gewidmet haben. Rückschauend läßt sich heute sagen, daß die eigentlichen Ziele der großzügigen Aufgabenstellung P. v. Groth's<sup>2)</sup> den Möglichkeiten seiner Zeit zu sehr vauseilten. So beschränkte sich denn die dennoch bewunderungswürdige Arbeitsleistung eines ganzen Zeitalters der Erforschung der Kristallchemie der organischen Verbindungen im wesentlichen auf die Schaffung, Sammlung und Ordnung eines geradezu ungeheuren Materials (Chemische Kristallographie Bde. III—V), während eigentliche Neuerkenntnisse nur sehr untergeordnet gewonnen wurden. Aber auch nach Ausbildung der modernen Röntgenmethoden ist die organische Kristallwelt aus den verschiedensten Gründen ein Stiefkind des Mineralogen geblieben. Das hat seinen Grund nicht zuletzt darin, daß sie ihre eigenen Gesetze besitzt, die sich den an der anorganischen Materie gewonnenen Vorstellungen nicht ohne weiteres einfügen. So blieb die Zahl der Kristallstrukturbestimmungen organischer Substanzen längere Zeit recht gering. Sie ist seit kurzem

1) Vgl. dazu H. Steinmetz u. L. Weber, P. v. Groth. Z. Kristallogr. (A) 100 (1938) 3.

2) Vgl. besonders Pogg. Ann. 141 (1870) 31 oder Ber. d. chem. Ges 8 (1870) 449.

aber stark im Ansteigen begriffen und wird zweifelsohne bald den Umfang einnehmen, der dieser großen und wichtigen Substanzgruppe zukommt. Geradezu unverhältnismäßig dürftig sind aber immer noch unsere Kenntnisse über die Kristallchemie der organischen Substanzen, d. h. also unsere Kenntnisse von Mechanismus und Gesetzmäßigkeit der Isomorphie, Polymorphie und Mischbarkeit organischer Substanzen. Sie scheinen mir mit dem nunmehr vorhandenen Grundstock von Strukturbestimmungen, mit den erheblich fortentwickelten Vorstellungen über den räumlichen Bau organischer Moleküle und mit dem gegenwärtigen Wissen über Wesen und Wirkungsweise der Bindekräfte in den organischen Molekülen und in den Kristallgittern organischer Verbindungen in keinem rechten Verhältnis mehr zu stehen. Es soll daher hiermit der Versuch gemacht werden, auf diesem Gebiete voranzukommen. Hierbei konnte auf einigen neueren Arbeiten, insbesondere von H. G. Grimm und seinen Schülern (5—8) aufgebaut werden. Zwar beschäftigte sich auch Vegard (9) am Beispiel des isosteren Paares  $N_2O-CO_2$  bereits mit dem Problem der Mischbarkeit von Molekülgittern, wobei er zu dem Ergebnis kommt (9, S. 443) »daß auch Substanzen mit analog gebauten Molekülgittern Mischkristalle durch Austausch der molekularen Elemente bildene«. Indes besagt sein Ergebnis nicht viel für die eigentlichen organischen Substanzen, da es sich bei diesen primär fast stets um den Austausch einzelner, im Molekülverband befindlicher Atome oder Atomgruppen handelt und nur sekundär um den Ersatz ganzer Moleküle. Um so wichtiger sind die angeführten Arbeiten von Grimm und Schülern, die mit der Überschrift »Die isomorphe Vertretbarkeit der nicht polar gebundenen Gruppen  $OH$ ,  $NH_2$ ,  $CH_3$ ,  $Cl$ « (Tittus, 7) das Charakteristische des vorliegenden Problems treffend kennzeichnen. Diese Arbeiten sind zwar über einen ersten großzügigen Anlauf nicht hinausgekommen, sie bilden aber dennoch eine gute Grundlage und enthalten eine Fülle von Anregungen. Insbesondere erwiesen sie in vielen Fällen die Richtigkeit der Grimmschen These, daß Pseudoatome<sup>1)</sup> der-

1) Hierunter sind die in beistehender Tabelle aufgeführten Hydride zu verstehen (Näheres s. 5 u. 8):

Gruppe:	4	5	6	7	0	1
	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>Ne</i>	<i>Na</i>
		<i>CH</i>	<i>NH</i>	<i>OH</i>	<i>FH</i>	
			<i>CH<sub>2</sub></i>	<i>NH<sub>2</sub></i>	<i>OH<sub>2</sub></i>	<i>FH<sub>2</sub></i> ?
				<i>CH<sub>3</sub></i>	<i>NH<sub>3</sub></i>	<i>OH<sub>3</sub></i>
					<i>CH<sub>4</sub></i>	<i>NH<sub>4</sub></i>

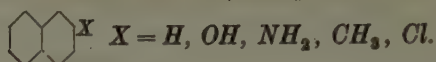
Pseudoatome und Atome derselben Spalte sollen nach H. G. Grimm chemisch ähnlich sein und sich demgemäß im Kristallgitter ersetzen können. Zwei Beispiele von solchen Pseudoelementen sind aus der anorganischen Kristallwelt übrigens längst bekannt, nämlich  $F-OH$  und  $NH_4-K, Rb$ . Sie sind dort jedoch Fremdlinge und haben ihre eigentliche Heimat zweifelsohne in der organischen Chemie. Immerhin besteht zwischen ihnen und den hier behandelten Pseudoatomen noch der Unterschied, daß erstere selbständige Bauelemente des Gitters sind, während letztere sich in einem festen Molekülverband befinden. Die elektrische Aufladung der freien Ionen  $OH^{-1}$  und  $NH_4^{+1}$  dürften hingegen keinen wesentlichen Unterschied zu den Pseudoatomen bilden, da auch diese stets Ladungen tragen.



selben Spalte des Periodischen Systems chemisch ähnlich sind und infolgedessen Mischkristalle bilden können. Zwar ergaben sich auch bemerkenswerte Ausnahmen, die Neuhaus (10, S. 80) zum Teil bereits im Sinne der Antisomorphie deutete. Es ist ferner zu bedenken, daß Grimm und Schüler sich ausschließlich der thermischen Analyse als Beweismittel für Mischbarkeit bedienten, aber die kristallographischen, insbesondere strukturellen Voraussetzungen für die Ausdeutung der Diagramme nahezu gänzlich außer acht ließen. Wie weit hiernach die negativen Ergebnisse von Grimm und Schülern überhaupt einen Widerspruch gegen die Grimmsche These bedeuten, läßt sich wohl erst übersehen, wenn die Vergleichbarkeit der betrachteten Strukturen, also insbesondere der Bindungszustände der auszutauschenden Atome und Atomgruppen tatsächlich gewährleistet ist. Da dieser Nachweis in vielen Fällen recht schwierig, ja unmöglich sein dürfte, so erscheint es zweckmäßiger, vorläufig umgekehrt die Kommensurabilität zweier auszutauschender Atome oder Atomgruppen in einem organischen Molekül eben durch die Mischbarkeitsprobe zu prüfen. Nach allem dürfte die Grimmsche Vorstellung der Pseudoatome immerhin eine brauchbare Grundlage abgeben für das weitere Studium der Kristallchemie der organischen Verbindungen.

Bei der im folgenden getroffenen Auswahl einer geeigneten Substanzgruppe zum Studium insbesondere der Mischbarkeitsverhältnisse wurden daher die Atome und Pseudoatome  $OH$ ,  $NH_2$ ,  $CH_3$  und  $Cl$  als besonders häufige und typisch organische Substitutionen beibehalten und ihnen noch das  $H$ -Atom, das häufigste Austauschelement in der organischen Chemie überhaupt, zugesellt. Als Stamm-molekül erschien das Naphthalinmolekül besonders geeignet, weil es die Grundbedingung der weitgehenden Mischbarkeit aller Glieder vorzüglich erfüllt, einfache Verhältnisse darbietet, und, wie Vorversuche ergaben, hinreichende Aussicht auf Beschaffung aller notwendigen kristallographischen Unterlagen bot. Das gilt indes nur für die  $\beta$ -Abkömmlinge des Naphthalins, die daher vorerst allein in den Kreis der Betrachtung gezogen und hinfort kurz als  $\beta$ -Naphthalinabkömmlinge bezeichnet werden sollen. Ihr Mischverhalten ist in Tab. I (S. 180) nach dem Schrifttum zusammengestellt.

Über den Versuch einer allgemeinen Deutung des Austausches:  $OH$ ,  $NH_2$ ,  $CH_3$ ,  $Cl$  durch Grimm u. Mitarbeiter wurde bereits berichtet. Für den Austausch von  $H$  durch  $OH$ ,  $NH_2$  und vielleicht auch  $CH_3$  und  $Cl$  gibt es bisher noch nicht einmal einen befriedigenden Ansatz zu einer Erklärung. Johnsen (15) und Neuhaus (16) stellten diese Systeme zu den anomalen Mischsystemen, doch ist die Bezeichnung »anomal« in diesem Zusammenhang lediglich als Sammelname für vorläufig noch nicht gedeutete Systeme gemeint, nicht aber als Bezeichnung für einen bestimmten, definierten Mischungsmechanismus (vgl. hierzu 17, S. 141).

Tab. I. Mischverhalten der  $\beta$ -Naphthalinabkömmlinge.

Substituenten	mischbar ?	Zustandsdiagramm	Schrifttum
$H-OH$	ja	MK-I <sup>1)</sup>	3, 4, 11, 12, 13, 7
$H-NH_2$	ja	MK-II	11, 12, 13, 7
$H-CH_3$	—	—	—
$H-Cl$	—	—	—
$OH-NH_2$	nein	Mol-Verbdg.	11, 14, 7
$OH-CH_3$	ja	MK-IV kl. Lücke	7
$OH-Cl$	ja	MK-IV gr. Lücke	7
$NH_2-CH_3$	nein	Eutektikum	7
$NH_2-Cl$	ja	MK-IV s. gr. Lücke	7
$CH_3-Cl$	ja	MK-I	7

Die erste Voraussetzung zur Aufklärung der kristallstrukturellen Auswirkungen der in Tab. I angeführten Substitutionen bildet naturgemäß die hinreichende Kenntnis der kristallographischen, insbesondere strukturellen, Grundlagen der reinen Komponenten. Ausreichend bekannt ist aber nur die Kristallographie<sup>2)</sup> des Naphthalins selber. Von  $\beta$ -Naphthol sind zwar gute goniometrische, aber ganz unvollständige und zudem unrichtige Strukturangaben, von  $\beta$ -Methylnaphthalin sind nur unvollkommene goniometrische Angaben und von  $\beta$ -Naphthylamin und  $\beta$ -Chlornaphthalin ist nichts bekannt. Es war daher zunächst notwendig, die Strukturen aller Komponenten hinreichend aufzuklären. Das ist in vorstehender Arbeit geschehen. In einer unmittelbar nachfolgenden Arbeit sollen dann die Mischsysteme aus diesen 5 Komponenten in Untersuchung genommen werden. Einige Ergebnisse der letzteren Untersuchung sind aus Zweckmäßigkeitsgründen hier bereits vorweggenommen worden.

## B. Zur Kristallographie der $\beta$ -Naphthalinabkömmlinge.

### I. Kristallographie des $\beta$ -Naphthols.

Nach Groth (1): *mkI*-hol. mit ähnlichem Wachstumshabitus wie Naphthalin; beobachtete Formen: {001} {110} {201} {111};  $a:b:c = 1,3662:1:2,0304$ ;  $\angle\beta = 119^\circ 48'$ .

Gemäß Strukturbericht (18; I, 731):  $a = 5,85 \text{ \AA}$ ;  $b = 4,28 \text{ \AA}$ ;  $c = 8,7 \text{ \AA}$ ;  $z = 1$ . Diese Werte wurden mit Hilfe eines einzigen gemessenen Netzebenenabstandes aus den

1) Bedeutet: Mischkristalle nach dem Roozeboom-Typ I usw.

2) Hier stets im weiteren Sinne gemeint, also einschließlich der feinbaulichen Daten.

goniometrischen Daten errechnet und wurden später (18; I, 731) korrigiert zu:  $a = 2 \cdot 5,85 = 11,70 \text{ \AA}$ ;  $b = 4,28 \text{ \AA}$ ;  $c = 2 \cdot 8,7 = 17,4 \text{ \AA}$ ;  $z = 4$  (vgl. auch 19, S. 251).

Mit diesen Werten hätte die teilweise Indizierung eines Pulverdiagrammes möglich sein müssen, womit dann eine ausreichende Grundlage für den beabsichtigten Strukturvergleich gegeben wäre. Es zeigte sich jedoch, daß die obigen Zellen dimensionen in keiner Weise mit dem Pulverdiagramm des  $\beta$ -Naphthols in Einklang zu bringen waren. Auch bei Vertauschung von  $a$ - und  $b$ -Achse und geeigneter Verdoppelung der Achsen ( $a = 8,56 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,85 \text{ \AA}$ ;  $c = 17,4 \text{ \AA}$ ) erhält man zwar eine sehr Naphthalin-ähnliche Zelle aber keine quadratische Funktion, die mit dem Pulverdiagramm in Einklang zu bringen ist. Daß die für die Pulveraufnahmen benutzte Substanz aber einwandfrei  $\beta$ -Naphthol war, ergibt sich einmal aus dem nachgeprüften Schmelzpunkt, zum anderen daraus, daß von Tanaka (18; II, 912) für  $\beta$ -Naphthol bereits einige, aus einem Pulverdiagramm errechnete Netzebenenabstände bekannt gemacht wurden, die mit meinen stärksten Interferenzen im wesentlichen übereinstimmen (s. Tab. II). Es lag nunmehr nahe, die vorliegende Unstimmigkeit auf Polymorphie zurückzuführen. Es wurde daher versucht,  $\beta$ -Naphthol in goniometrisch vermeßbaren Kristallen zu züchten. Das gelang auch aus Schwefelkohlenstoff. Die Untersuchung dieser Kristalle ergab:

Wachstumshabitus:  $\sim 0,3 \text{ mm}$  dicke Tafeln mit Rhombus-förmigem Umriß, also sehr ähnlich Naphthalin, aber nach der  $a$ -Achse gestreckt, statt, wie Naphthalin, nach der  $b$ -Achse. Tafelfläche bis  $\sim 1 \text{ qmm}$  groß. Beobachtete Formen:  $\{001\}$  und  $\{110\}$  trachtbeherrschend,  $\{h0l\}$  und  $\{0kl\}$  nur gelegentlich, sehr untergeordnet und nicht vermeßbar. Die  $\{h0l\}$ -Fläche verlief nahezu senkrecht zur Spur der  $(001)$ -Fläche; sie muß mithin einen  $d$ -Wert haben, der etwas geringer ist als der der  $a$ -Achse (bzw.  $1/n$  dieses Wertes).

Goniometrische Meßwerte:

$\angle (110) (\bar{1}10) = 80^\circ 8' \pm 4'$  nach Groth  $80^\circ 10'$  s. g. goniometrische Vermessung

$\angle (110) (001) = 71^\circ 6' \pm 8'$  (nach Groth  $71^\circ 15'$ ) s. g. goniometrische Vermessung

(die angegebenen Winkelwerte sind die Mittelwerte aus 4 Messungen).

A-E //  $(010)$ ; Awi sehr groß, aber mit Wasserimmersion noch eben übersehbar; aus  $(001)$  tritt eine Achse schief aus. Spez. Gew.  $(22^\circ) = 1,245$  (Kleinsche Lösung); der bisherige Schrifttumswert war  $1,217$ ; er ist aber zweifelsohne zu klein.

Alle gemachten Angaben entsprechen also aufs beste den im Schrifttum bereits bekanntgemachten, so daß an der Identität des beiderseitigen Materials nicht gezweifelt werden kann.

Drehkristallaufnahmen: Zur weiteren Prüfung wurden Drehaufnahmen um die  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Achse angefertigt ( $Cu$ - und  $Co$ -Strahlung), die in allen drei Fällen zwar den Faktor  $n$  der Periode sicherten, bei der

nicht sehr guten Ausbildung der Kristalle für  $a$  und besonders für  $c$  aber keine sonderlich genauen Werte ergaben:

$$a = 8,2 \text{ \AA}, \quad b = 5,95 \text{ \AA}, \quad c = \sim 18 \text{ \AA}.$$

Diese Werte weichen also erheblich von den im Schrifttum bekanntgemachten ab und ergeben auch erst nach Umformung des  $c/b$ -Verhältnisses ein Achsenverhältnis, das dem goniometrischen entspricht.

Pulveraufnahmen: Zur Verbesserung der erhaltenen Drehperioden wurden Pulveraufnahmen benutzt, wobei hier, wie in allen folgenden Fällen, immer mit  $Co$ - und  $Cu$ -Strahlung gearbeitet wurde, um dem zufälligen Zusammenfallen zweier oder mehrerer Reflexe weniger ausgesetzt zu sein. Im Hinblick auf die später zu behandelnden Diagramme der binären Mischsysteme, die stets durch Zusammenschmelzen der Komponenten hergestellt wurden, ist auch bei den hier behandelten reinen Komponenten ferner stets je eine Aufnahme der geschmolzenen und eine von nicht geschmolzener Substanz angefertigt worden. Unterschiede der Meßwerte wurden, soweit die reinen Substanzen in Frage kommen, hierdurch nicht erhalten. Die in folgender Tabelle angegebenen Meßwerte stellen demgemäß das Mittel aus drei praktisch übereinstimmenden Pulveraufnahmen dar (Tab. II).

Tab. II.  $\beta$ -Naphthol<sup>1)</sup>.

$d$ in Å	Intensität geschätzt	Indizierung	$d$ (Tanaka)
7,87	4	002	8,11
4,57	2	$\beta - 110$	5,12
4,55	10	$\alpha - 110$	4,53
4,08	6	111; 20 $\bar{2}$	4,15
3,54	6	200	3,72
3,35	6	21 $\bar{2}$	3,35
3,17	4	—	—
2,93 <sub>5</sub>	4	020	—
2,75	2	022, 120	—
2,68	2	—	2,68
2,47	5	211	—
2,26 <sub>5</sub>	1	220	—
2,02 <sub>5</sub>	2	222; 40 $\bar{4}$	—
1,97	2	026	—
1,89	1	—	—
1,80	3	—	—
1,63	1	—	—

1) Vollständigere Bestimmung soll folgen.



Mit Hilfe der Neubestimmten Drehperioden und dem goniometrisch bekannten  $\angle \beta$  ließ sich die teilweise Indizierung des Pulverdiagrammes durchführen und damit eine Verbesserung der Zahlenwerte der obigen Perioden gewinnen. Hierbei wurden nur die fettgedruckten Indizes, die als gesichert angesehen werden können, benutzt. Da hier, wie bei den folgenden Aufnahmen, nicht mit Eichsubstanz gearbeitet wurde, so ist die Genauigkeit auch der Pulverergebnisse geringer als die guter goniometrischer Meßwerte. Bei der Angabe der endgültigen Werte wurde daher stets auch von eventuell vorhandenen goniometrischen Werten Gebrauch gemacht. Die Auswertung ergab für  $\beta$ -Naphthol die folgenden endgültigen Daten:

1. aus 020 folgt direkt:  $b = 5,87 \text{ \AA}$ ; aus  $21\bar{2}$  und  $20\bar{2}$  folgt ebenfalls  $b = 5,87 \text{ \AA}$ ; die recht gute Drehkristallaufnahme ergab:  $b = 5,98 \text{ \AA}$ ; das ist im Mittel:  $b = 5,92 \text{ \AA}$ .

2. aus  $b = 5,92$  und dem goniometrisch vermessenen Prismenwinkel folgt  $a' = a \cdot \sin \beta = 7,04 \text{ \AA}$  und unter Zuhilfenahme von  $\angle \beta$ :  $a = 8,12 \text{ \AA}$ ; aus  $d_{110} = 4,55 \text{ \AA}$  und obigem Prismenwinkel folgt  $a' = 7,08 \text{ \AA}$  und  $a = 8,15 \text{ \AA}$ ; das ergibt im Mittel

$$a' = 7,06 \text{ \AA} \text{ und } a = 8,14 \text{ \AA}.$$

3.  $c' = c \cdot \sin \beta = 2 \cdot 7,9 = 15,8 \text{ \AA}$ ; das ergibt  $c = 18,2 \text{ \AA}$ .

Daraus folgt:  $a : b : c = 1,375 : 1 : 3,074$ ;  $\angle \beta = 119^\circ 48'$ .

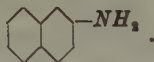
Das Zellenvolumen  $V_{\text{röntg.}} = 761 \text{ \AA}^3$  und daraus  $\rho_{\text{röntg.}} = 1,249$ . Experimentell wurde neu gefunden  $\rho_{\text{exp.}} = 1,245$  statt bisher 1,217.

Das  $b/c$ -Verhältnis entspricht hier also ziemlich genau dem 1,5fachen des goniometrischen und etwa dem zweifachen des Naphthalinverhältnisses. Gegenüber der Naphthalinzelle ist also eine Verdoppelung der  $c$ -Achse eingetreten, die offensichtlich auf Assoziation zweier Moleküle  $\beta$ -Naphthol infolge der stark aktiven  $OH$ -Dipolgruppen beruht, wie F. W. Küster (20) bereits aus Löslichkeitsbestimmungen ableiten zu können glaubte. Im übrigen besteht eine bemerkenswerte Ähnlichkeit der Naphthalinzelle mit der vorstehend abgeleiteten  $\beta$ -Naphtholzelle, so daß Mischkristallbildung zwischen beiden Gittern hiernach schon verständlich wäre. Demgegenüber erscheinen die visuellen Unterschiede zwischen beiden Diagrammen jedoch so beträchtlich, daß man eine lückenlose Überführung des einen in das andere nicht für sehr wahrscheinlich halten möchte. Auch ist der Längenunterschied der beiderseitigen  $c$ -Achsen (abgesehen von der Verdoppelung etwa 5%), für die festgestellte lückenlose Mischbarkeit wohl etwas groß. Tatsächlich ergab die Auswertung geeigneter Mischdiagramme, daß beide Gitter nicht iso-

strukturell sind, wie in Vorwegnahme der Ergebnisse einer nachfolgenden Arbeit hier kurz mitgeteilt sei. Damit kann aber das im Schrifttum bekannt gemachte Zustandsdiagramm, das lückenlose Mischbarkeit nach dem Typus I von Roozeboom aufweist, und somit streng isostrukturelle Komponenten voraussetzt, nicht in allen Zügen richtig sein. Für die weitere Diskussion der Frage nach Mischbarkeit und Mischungsmechanismus zwischen Naphthalin und  $\beta$ -Naphthol fehlt es jedoch noch an Unterlagen. Sie soll der bereits erwähnten nachfolgenden Arbeit vorbehalten bleiben.

Es wäre schließlich noch zu fragen, wie die älteren Angaben über die Zellendimensionen des  $\beta$ -Naphthols zu deuten sind, insbesondere, ob es sich dabei etwa um eine andere Modifikation handelt! Vermutlich erklärt sich die Differenz jedoch folgendermaßen: Legt man das goniometrisch bekannte Verhältnis  $a:b:c$  und  $\angle\beta$  unter der tatsächlich gemachten Annahme, daß die Zelle ein Molekül enthalte, zugrunde, so errechnet sich aus dem Molekularvolumen eben das angegebene Verhältnis. Bei der später erfolgten Verdoppelung von  $a$ - und  $c$ -Achse blieb der Fehler dann naturgemäß erhalten. Es mag auch sein, daß die Streckung des  $\beta$ -Naphthols nach der  $a$ -Achse im Gegensatz zum Naphthalin, das nach der  $b$ -Achse gestreckt ist, zu einer falschen Zuordnung der Drehperiode von  $5,85 \text{ \AA}$  und damit zu den weiteren falschen Angaben geführt hat. Jedenfalls darf wohl als sicher gelten, daß die alte Schrifttumsangabe sich nicht auf eine evtl. zweite Modifikation bezieht.

## II. Kristallographie des $\beta$ -Naphthylamins.



Im Schrifttum (18, II, 913) finden sich hierüber nur einige nicht indizierte und nicht gedeutete  $d$ -Werte von Tanaka (s. Tab. III). Es wurde daher zunächst versucht, goniometrisch vermeßbare Kristalle zu züchten. Das gelang trotz vielfacher Bemühungen aber nicht. Doch erhielt ich aus Methylalkohol bis zu  $0,6 \times 1 \text{ mm}$  große, sehr dünne, rektanguläre Blättchen, die in beistehender Fig. 1 nebst optischer Orientierung schematisch wiedergegeben sind.

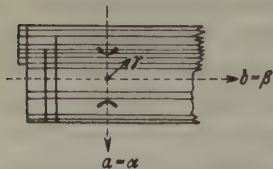


Fig. 1.  $\beta$ -Naphthylamin // 001.

Die Blättchenebene, die ausgeprägten Perlmutterglanz aufweist, ist eine Ebene vorzüglicher Spaltbarkeit; darin ein System von Spalt- oder Gleitrissen parallel der Längskante und einige Knickspuren senkrecht dazu. Die Auslöschung auf diesen Blättchen ist streng parallel den Kanten bzw. den Gleit-

oder Spaltrissen; die konoskopische Untersuchung ergab: optisch zweiachsig mit sehr großem Achsenwinkel, dessen Mittellinie praktisch senkrecht auf der Blättchenebene steht; der Achsenwinkel ist bei Benutzung von Wasserimmersion gerade noch überschaubar; sonstige Orientierung s. Fig. 1.

Drehkristallaufnahmen um beide Kanten und um die Blättchennormale ergaben:

1. Querkante:  $5,98 \text{ \AA}$  (sehr gute Aufnahme).
2. Längskante:  $8,6 \text{ \AA}$  (mäßig gute Aufnahme).
3. Blättchennormale: keine Schichtlinien, also irrationale Richtung.

Eine Laue-Aufnahme in Richtung der Blättchennormale ergab Symmetrie parallel zur Achsenebene und Unsymmetrie senkrecht dazu. Die Substanz ist mithin monoklin. Nehmen wir die Blättchenebene als  $\{001\}$  an, so ergibt sich die folgende weitere Orientierung:  $A-E \parallel (010)$ ;  $\beta = b$ ;  $\alpha$  praktisch  $\parallel a$ ;  $\gamma$  praktisch  $\perp (001)$ .

Der zur Aufstellung der quadratischen Funktion noch notwendige Wert für  $c' = c \cdot \sin \beta$  ließe sich mit Hilfe des spezifischen Gewichts ableiten. Da ein brauchbarer Wert im Schrifttum jedoch nicht bekannt gemacht wurde und die mir vorliegenden dünnen Blättchen für eine zuverlässige Bestimmung nicht geeignet waren, so wurde durch folgende Überlegung ein brauchbarer Wert für das Zellenvolumen abgeleitet: Das Zellenvolumen für  $\beta$ -Naphthol ist  $761 \text{ \AA}^3$ , das für  $\beta$ -Methylnaphthalin ist  $844 \text{ \AA}^3$  (s. nächsten Abschnitt). Nach der Grimmschen Pseudonionenvorstellung (vgl. besonders 8, S. 985) ist für  $\beta$ -Naphthylamin ein Wert zu erwarten, der zwischen beiden angegebenen liegt. Da man bei den vorliegenden gleichgebauten Molekülen die Schmelzpunkte nun als rohes Maß für die Kohäsionskräfte im Gitter, also auch für die Molvolumina bzw. für die spez. Gewichte ansetzen darf, so folgt, daß das Zellenvolumen des  $\beta$ -Naphthylamins (Schmelzpunkt  $= 111^\circ$ ) entschieden näher dem des  $\beta$ -Naphthols (Schmelzpunkt  $122^\circ$ ) als dem des  $\beta$ -Methylnaphthalins (Schmelzpunkt  $37^\circ$ ) liegen wird. Das entspricht auch den Betrachtungen von Günther (6, z. B. S. 19) über die Beziehungen der Molvolumina von  $OH$ -,  $NH_2$ -,  $CH_3$ - und  $Cl$ -Abkömmlingen organischer Moleküle. Wir werden also das Zellenvolumen des  $\beta$ -Naphthylamins angenähert richtig erhalten, wenn wir das Zellenvolumen des  $\beta$ -Naphthols um höchstens  $\frac{1}{3}$  der Differenz  $\beta$ -Methylnaphthalin/ $\beta$ -Naphthol vergrößern. Das ergibt  $V(\beta\text{-Naphthylamin}) = 789 \text{ \AA}^3$  (evtl. ein wenig kleiner). Mit diesem Wert ergibt sich  $c' = c \cdot \sin \beta = 789/6 \cdot 8,6 = 15,3 \text{ \AA}$ . Tatsächlich errechnet sich für den innersten Reflex des in Tab. III

wiedergegebenen Pulverdiagramms, der schon aus anderen Gründen 001 zugeordnet werden muß, der Wert  $d = 7,55 \text{ \AA}$ , d. i. sehr nahe  $15,3/2$ . Dieser Reflex ist mithin als 001 oder 002 zu indizieren, wobei wegen der ausgesprochenen Dipolnatur der Aminogruppe die letztere Indizierung die wahrscheinlichere sein dürfte. Die Grundlagen für die weiteren Bestimmungen enthält die folgende Tabelle:

Tab. III.  $\beta$ -Naphthylamin.

$d$ in $\text{\AA}$	Intensität geschätzt	Indizes <sup>1)</sup>	$d$ (Tanaka)
7,55	5	002	—
4,75	8	110	4,76
4,24	5	202	4,24
3,76	6	004	3,78
3,46 <sub>5</sub>	8	212	3,44
3,18	3	210	—
3,01	5	020	2,90
2,48	2	—	2,48
2,06	2	—	—
1,89	2	—	—

Auswertung:  $b$  ergibt sich aus einem sehr scharf vermeßbar gewesenen Drehdiagramm zu  $5,98 \text{ \AA}$ , aus dem Pulverdiagramm zu  $6,02 \text{ \AA}$ , d. i. im Mittel:  $b = 6,00 \text{ \AA}$ . Aus  $b$  und  $d_{110} = 4,75 \text{ \AA}$  errechnet sich dann  $a' = a \cdot \sin \beta = 7,77 \text{ \AA}$  und  $\angle (110) - (\bar{1}10) = 75^\circ 20'$  (Normalenwinkel). Aus  $a/a'$  folgt weiter  $\angle \beta' = 64,5^\circ$  bzw.  $\angle \beta = 115,5^\circ$  und aus  $c'$  und  $\angle \beta$  folgt  $c = 16,75 \text{ \AA}$  (da der Wert für  $a$  einem nur mäßig guten Drehdiagramm entnommen wurde, so sind auch die Werte für  $\angle \beta$  und  $c$  weniger genau und wurden demgemäß abgerundet angeführt). Aus obigen Werten ergibt sich:

$$a : b : c = 1,43 : 1 : 2,79; \angle \beta = 115,5^\circ.$$

Das Zellenvolumen  $V_{\text{röntg.}} = 782 \text{ \AA}^3$ ;  $\rho_{\text{röntg.}} = 1,21$ .

Wiederum besteht eine bemerkenswerte Ähnlichkeit des Zellenvolumens, mit dem des Naphthalins. Wiederum gilt aber auch alles das, was hinsichtlich der Isomorphie bei  $\beta$ -Naphthol ausgeführt wurde. Demgemäß kann auch das im Schrifttum bekannt gemachte Zustandsdiagramm für das binäre System Naphthalin- $\beta$ -Naphthylamin (Typ III nach Roozeboom) nicht richtig sein.

1) Die fettgedruckten Indizes dürfen, wie bei  $\beta$ -Naphthol, als sicher gelten; nur sie sind daher im folgenden benutzt worden.



### III. Kristallographie des $\beta$ -Methylnapthalins.

Im Schrifttum (1) finden sich hierüber nur unvollständige goniometrische Daten und zwar:  $a : b : c = 1,304 : 1 : ?$ ;  $\beta = 103^\circ 16'$ . Kristallsystem monoklin; Habitus  $\sim$  Naphthalin; beobachtete Formen  $\{001\}$  (hiernach zugleich Spaltbarkeit) und  $\{110\}$ .

Zur weiteren Untersuchung lag ein recht gut kristallisiertes Präparat vor, das mir das hiesige Institut für organische Chemie freundlichst zur Verfügung stellte. Leider war eine goniometrische Vermessung dennoch nicht möglich, da sämtliche Kristalle wegen des niedrigen Schmelzpunktes ( $37^\circ$ ) schon bei Raumtemperatur leichte Korrosionserscheinungen aufwiesen. Diese Korrosion, die z. T. auf Flüchtigkeit beruht, machte sich insbesondere auch bei den Röntgenaufnahmen sehr störend bemerkbar, so daß diese nebst ihren Vorarbeiten (Pulvern, Orientieren) allgemein bei  $-2^\circ$  bis  $-5^\circ$  durchgeführt werden mußten. Bei dieser Temperatur gelang auch die Pulverung und die Herstellung eines Pulverpräparates.

Ergebnis: Habitus der Kristalle dicktaflig bis fast isometrisch; Größe bis 1 mm; Formen wegen Korrosion nicht sicher bestimmbar; sehr gute Spaltbarkeit nach der Tafelebene, aus der eine Mittellinie praktisch senkrecht austritt; also optisch zweiachsig; Achsenwinkel sehr groß, aber bei Benutzung von Wasserimmersion noch gerade übersehbar. In der Tafelebene sind die Brechungswerte  $\alpha$  und  $\beta$  wirksam;  $\gamma$  also praktisch senkrecht zur Tafelebene. Die optischen Verhältnisse entsprechen somit sehr nahe denen des  $\beta$ -Naphthylamins.

Die Kristalle waren entschieden spröder bzw. deutlich weniger plastisch als die der bisher besprochenen Naphthalinderivate. Das spez. Gewicht ließ sich bei diesem Kohäsionsverhalten und bei dem dicktafeligen Habitus recht scharf bestimmen zu  $\rho_{20^\circ} = 1,103$  (Kleinsche Lösung). Daraus folgt unter der Voraussetzung, daß auch hier 4 Moleküle in der Zelle vorhanden sind, das Zellenvolumen zu  $V = 850 \text{ \AA}^3$ . Dieser Wert kann als recht gut angesehen werden, doch ist er naturgemäß als etwas zu hoch zu betrachten.

Röntgendaten: Eine Laue-Aufnahme nach der Tafelebene = Spaltebene ergab das Vorhandensein einer Symmetrieebene  $\perp$  zur Spaltebene, und zwar parallel zur Achsenebene. Das ergibt in Übereinstimmung mit dem Schrifttum monokline Symmetrie.

Drehaufnahmen um die beiden Auslöschungsrichtungen in der Spaltebene, die optisch orientiert wurden, ergaben folgende Perioden:

1. Drehaufnahme um die Richtung  $\perp$  zur Spur der AE = Spur der SE in  $\{001\}$ , also entsprechend der Richtung von  $\beta = b$  ergab  $\sim 6,00 \text{ \AA}$ .
2. Drehaufnahme um die Richtung  $\perp$  zur Spur der AE in  $\{001\}$  ergab  $\sim 7,8 \text{ \AA}$ .

Beide Werte sind nur mäßig genau, da die Orientierung der korrodierten Kristalle ziemlich schwierig und nur ungenau durchzuführen war. Dennoch ergibt ihr Quotient recht genau (wohl etwas zufällig) den Wert des goniometrisch festgestellten  $a/b$ -Verhältnisses und die Absolutwerte selber weichen kaum stärker von den entsprechenden Werten des Naphthalins ab, als die von  $\beta$ -Naphthol oder von  $\beta$ -Naphthylamin. Aus dem Zellenvolumen und diesen beiden Drehperioden errechnet sich dann  $c' = c \cdot \sin \beta : \sim 18,2 \text{ \AA}$ , wiederum in bester Übereinstimmung mit dem innersten Reflex des Pulverdiagrammes (s. Tab. IV), der somit als 001 oder 002 zu indizieren ist. Da die Dipolnatur der  $\text{CH}_3$ -Gruppe nicht so ausgeprägt erscheint, wie die von  $\text{OH}$  bzw.  $\text{NH}_2$ , so liegt hier an sich kein zwingender Grund vor, die  $c$ -Achse zu verdoppeln. Wenn es, wie beim nachfolgenden  $\beta$ -Chlornaphthalin, dennoch geschehen ist, so nur aus Analogiegründen und des besseren Vergleiches wegen. Die weiteren Unterlagen für die Bestimmung der Zellendimensionen lieferten Pulveraufnahmen, deren Auswertung die folgende Tabelle wiedergibt.

Tab. IV.  $\beta$ -Methylnaphthalin.

$d$ in $\text{\AA}$	Intensität geschätzt	Indizes <sup>1)</sup>	$d$ ( $\beta$ -Cl- Naphthalin)
9,05	6	002 (bzw. 001)	8,9
4,67	1	$\beta - 110$	—
4,68	8	$\alpha - 110$	4,63
4,48	4	004	4,44
3,85	10	202	3,76
3,21	2	$\beta - 212$	—
3,24	10	212	3,17
3,00	2	020	2,96
2,80	2	120, 022	2,76
2,38	3		2,33
1,96	2	404	1,93
1,85	2		1,82

Unter Benutzung der fettgedruckten Reflexe ergeben sich für die Zellendimensionen die folgenden endgültigen Werte:

$$a = 7,8 \text{ \AA}; b = 5,98 \text{ \AA}; c = 18,6 \text{ \AA}; V_{\text{röntg.}} = 8,44 \text{ \AA}^3$$

$$a' = a \cdot \sin \beta = 7,59 \text{ \AA}; c' = c \cdot \sin \beta = 18,1 \text{ \AA};$$

$$a : b : c = 1,304 : 1 : 3,110; \angle \beta = 103^\circ 16'.$$

1) Vgl. Tabellen-Anmerkung auf S. 186.

Während die hier bekannt gemachte Elementarzelle des  $\beta$ -Methylnaphthalins also noch unverkennbare Ähnlichkeiten mit der Naphthalinzelle aufweist, lassen die beiderseitigen Pulverdiagramme visuell überhaupt keinerlei Beziehungen mehr erkennen. Die thermische Analyse des binären Mischsystems steht für dieses Paar noch aus.

#### IV. Kristallographie des $\beta$ -Chlornaphthalins. c1ccc2cc(Cl)ccc2c1.

Im Schrifttum ist hierüber nichts bekannt. Es wurde daher zunächst versucht, goniometrisch vermeßbare Kristalle zu züchten. Dies gelang indes nicht. Dennoch konnte auf mikroskopischem und röntgenographischem Wege die Kristallographie des  $\beta$ -Chlornaphthalins für vorliegende Zwecke hinreichend geklärt werden, weil das Pulverdiagramm strenge Isomorphie mit dem des  $\beta$ -Methylnaphthalins auswies. Megaskopisch: feinschuppig; sehr plastisch. Mikroskopisch ließ sich feststellen, daß die Schüppchen dem Naphthalinhabitus

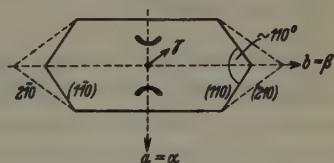


Fig. 2.  $\beta$ -Chlornaphthalin  $\parallel (001)$ .

sehr ähneln. Leider waren sie jedoch wenig scharfkantig ausgebildet, so daß sich nur folgende Feststellungen machen ließen (vgl. dazu Fig. 2).

Pseudohexagonale Blättchen mit Naphthalinhabitus. Wählt man analoge Aufstellung, wie bei letzterem, so ergeben sich folgende beobachtete Formen: Schüppchenebene =  $\{001\}$ , zugleich sehr gute Spaltebene; ferner  $\{110\}$ , statt dessen gelegentlich  $\{210\}$ , sowie Flächen aus der Zone der  $b$ -Achse. Die Schüppchen sind optisch zweiachsig mit sehr großem Achsenwinkel, der bei Anwendung von Wasserimmersion aber noch eben übersehbar ist und dessen Mittellinie wiederum praktisch senkrecht auf der Blättchenebene steht. In der Blättchenebene schwingen auch hier  $\alpha$  und  $\beta$  in der in Fig. 2 angegebenen Anordnung. Optische Orientierung also:  $\beta \parallel b$ ;  $\alpha$  praktisch  $\parallel a$ ;  $\gamma$  praktisch senkrecht  $\{001\}$ ; AE also  $\parallel \{010\}$ . Weitere Ergebnisse ließen sich unschwer aus dem Pulverdiagramm ableiten, dessen Indizierung und Auswertung bei der zweifelsfreien Isomorphie des  $\beta$ -Chlornaphthalins mit  $\beta$ -Methylnaphthalin keine sonderlichen Schwierigkeiten mehr bot (s. Tab. V).

Hieraus lassen sich folgende Werte für die Zellendimensionen ableiten:

$$a = 7,65 \text{ \AA}; b = 5,92 \text{ \AA}; c = 18,4 \text{ \AA}; V \text{ (für } n = 4) = 814 \text{ \AA}^3.$$

$$a' = a \cdot \sin \beta = 7,47 \text{ \AA}; c' = 17,9 \text{ \AA} \text{ (bzw. } 8,95 \text{ \AA)}$$

$$\angle (110) (\bar{1}10) = 77^\circ; \angle \beta \sim 103^\circ; \varrho_{\text{röntg.}} = 1,317.$$

$$a : b : c = 1,30 : 1 : 3,11; \angle \beta = \sim 103^\circ.$$

Tab. V.  $\beta$ -Chlornaphthalin.

$d$ in Å	Intensität geschätzt	Indizes	$d$ ( $\beta$ -Methylnaphthalin)
8,95	5	002 (bzw. 001)	9,05
4,63	10	110	4,68
4,44	2	—	4,48
3,76	10	20 $\bar{2}$	3,85
3,18	1	$\beta$ 21 $\bar{2}$	3,21
3,17	10	$\alpha$ 21 $\bar{2}$	3,24
2,96	2	020	3,00
2,76	2	—	2,80
2,33	3	—	2,38
1,93	3	—	1,96
1,82	3	—	1,85

(Bezüglich der Verdoppelung der  $c$ -Achse s.  $\beta$ -Methylnaphthalin.)  $\beta$ -Methylnaphthalin und  $\beta$ -Chlornaphthalin sind entsprechend der von Groth (1, 2) bereits aufgefundenen isomorphen Vertretbarkeit von  $\text{CH}_3$  und  $\text{Cl}$  (bzw.  $\text{Br}$ ) also streng isostrukturell und auch ihren Dimensionen nach sehr ähnlich. Das erstere Gitter ist gegenüber dem letzteren lediglich leicht aufgeweitet als Folge des Ersatzes von  $\text{Cl}$  durch das etwas voluminösere  $\text{CH}_3$ . Damit steht die im Schrifttum (7) bekannt gemachte lückenlose Mischbarkeit beider Gitter nach Typ I von Roozeboom in bestem Einklang. Der Mechanismus des isomorphen Ersatzes birgt hier also keine besonderen Probleme. Die wechselseitigen Moleküle substituieren einander unter Erhaltung der Schwerpunktsanordnung und der allgemeinen Molekülorientierung. Die Verhältnisse liegen somit ganz entsprechend, wie bei den Ionengittern. Hinsichtlich der Mischbarkeit mit  $\beta$ -Naphthol und  $\beta$ -Naphthylamin bestehen demgegenüber dieselben Schwierigkeiten, wie für  $\beta$ -Methylnaphthalin aufgezeigt.

### C. Zusammenfassung.


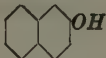

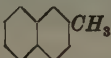

In folgender Tabelle sind alle kristallographischen Daten der hier untersuchten Substanzen nebst denen des Naphthalins noch einmal zusammengestellt. Sie zeigt:

1. Die morphotropische Wirkung (1, 2) des Ersatzes  $\text{H}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{Cl}$  ergibt sich räumlich ohne weiteres aus dem Gang der in der Tabelle angegebenen  $V$ -Werte. Das Ergebnis steht im Einklang mit dem in dieser Hinsicht bisher Bekannten (8, S. 985). Für die Auswirkung dieses Ersatzes auf einzelne Gitterrichtungen, also etwa auf die drei Zellenkanten, läßt sich hingegen, mit Ausnahme des Substanzpaares  $\beta$ -Chlornaphthalin- $\beta$ -Methylnaphthalin kein Gang erwarten, da die be-



Tab. VI. Übersichtstabelle.

Zellendimensionen des Naphthalins und seiner  $\beta$ -Abkömmlinge.

					
$a$ in Å	8,34	8,14	8,60	7,8	7,65
$b$ in Å	5,98	5,92	6,00	5,98	5,93
$c$ in Å	8,68 (17,36) <sup>1)</sup>	18,2	16,75	18,6	18,4
$\angle \beta$	122° 44'	119° 48'	$\sim 115,5^\circ$	103° 16'	$\sim 103^\circ$
$V_{\text{röntg.}} \text{ Å}^3$	364 (728) <sup>1)</sup>	761	782	844	$\sim 815$
$d_{\text{röntg.}}$	1,16	1,249	1,208	$\sim 1,10$	1,326
$d_{\text{Lit.}}$	1,15	(1,217) 1,245	—	1,103	1,266
$a' = a \cdot \sin \beta$ Å	7,02	7,075	7,77	7,59	7,43
$c' = c \cdot \sin \beta$ Å	7,30 (14,60) <sup>1)</sup>	15,8	15,1	18,1	17,9
$d_{110}$ in Å	4,64	4,55	4,75	4,68	4,62
$d_{20\bar{2}} (20\bar{1})^2$	4,16	4,08	4,24	3,85	3,76
$d_{21\bar{2}} (21\bar{1})^2$	3,41	3,36	3,46	3,24	3,17
$\angle (110) (1\bar{1}0)$	81° 38'	80° 8'	75° 20'	76° 30'	77°

treffenden Strukturen nicht isomorph und damit nicht ohne weiteres vergleichbar sind. Lediglich für  $\beta$ -Chlornaphthalin und  $\beta$ -Methylnaphthalin lassen sich demgemäß »lineare Morphotropieeffekte« (vgl. dazu 10, S. 72) ableiten.

2. Die Strukturen aller 5 angeführten Substanzen besitzen mancherlei kristallographische Gemeinsamkeiten. So fällt insbesondere die durchgehends nahe Übereinstimmung der  $b$ -Werte auf. Da das Naphthalinmolekül im Gitter mit der Längsachse etwa parallel der  $c$ -Achse orientiert ist, so folgt aus der Ähnlichkeit der  $b$ -Werte, daß alle 5 Substanzen sich im wesentlichen durch eine verschieden starke Neigung der Molekül-Längsachsen zur  $c$ -Achse unterscheiden. Es handelt sich also um Unterschiede, die bei aliphatischen Substanzen (Paraffine, Karbonsäuren) bereits Polymorphie begründen. Eine solche Deutung würde mit den bisherigen Feststellungen auch gut in Einklang stehen, denn es ergab sich ja bereits, daß nur  $\beta$ -Chlornaphthalin und  $\beta$ -Methylnaphthalin sicher isostrukturell sind, während die übrigen möglichen Substanzpaare teils sicher nicht isomorph, teils in dieser Hinsicht noch ungeklärt sind. Die Aufklärung dieser Frage, und damit zugleich der Frage nach dem herrschenden Mischungsmechanismus, die bei der Häufigkeit von  $H$ ,  $OH$ ,  $NH_2$ ,  $CH_3$  und  $Cl$  als Austauschgruppen für eine große Zahl von organischen Verbindungen von prin-

1) Die eingeklammerten Werte wurden nur zum besseren Vergleich mit aufgeführt.

2) Die eingeklammerten Indizes beziehen sich nur auf Naphthalin.

zipieller Bedeutung ist, ist an Hand von zahlreichen Pulverdiagrammen bereits in Angriff genommen worden. Über das Ergebnis wird in einer unmittelbar nachfolgenden Arbeit berichtet werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Gesellschaft der Freunde der Bergakademie danke ich für die Beschaffung der benutzten Röntgeneinrichtungen, ohne die die vorliegende Arbeit nicht durchführbar gewesen wäre.

### Schrifttumsverzeichnis.

1. P. v. Groth, Chemische Kristallographie, insbesondere Einführung und Bde. III bis V.
2. — Elemente der Physikal. u. Chem. Kristallographie, München u. Berlin 1924.
3. G. Bruni, Feste Lösungen u. Isomorphismus, Leipzig 1908.
4. — Über feste Lösungen, Sammlg. Chem.-techn. Vorträge VI. Bd. S. 415—468.
5. H. G. Grimm, Z. Elektrochem. **31** (1925) 476.
6. M. Günther, Diss. Würzburg 1927.
7. H. Tittus, Diss. Würzburg 1927.
8. H. G. Grimm, Handb. d. Phys. v. Geiger-Scheel. 2. Aufl. 24/2.
9. L. Vegard, Die Naturwiss. **1931** S. 443 (dgl. Z. Physik **68** (1931) 184).
40. A. Neuhaus, 106. Jahresber. d. Schles. Ges. f. vaterl. Kultur, naturwiss. Sektion S. 71, Breslau 1933.
11. L. Vignon, Bull. soc. chim. (3) **6** (1891) 387.
12. E. Rudolphi, Z. phys. Chem. **66** (1909) 722.
13. Rheinboldt u. Kircheisen, Journ. f. prakt. Chem. [2] **118** (1926) 199.
14. R. Kremann u. W. Strohschneider, Mon. Chem. **39** (1918) 505.
15. A. Johnson, N. Jahrb. **1903**, II S. 93.
16. A. Neuhaus, Chem. d. Erde Bd. V, (1930) 529.
17. — Z. Kristallogr. (A) **97** (1937) 112.
18. Strukturbericht d. Z. Kristallogr.
19. W. H. u. W. L. Bragg, X-Rays and Cristal Structure, London 1924.
20. F. W. Küster, Z. physik. Chem. **17** (1895) 366.

Freiberg/Sa., 4. Februar 1939.

Eingegangen: 8. Februar 1939.

# Intensitätsverteilung in Debye-Scherrer-Linien.

Von F. Lihl, Wien.

In die Intensitätsgleichung für monochromatische Pulveraufnahmen wird ein Faktor eingeführt, der die geometrischen Abbildungsverhältnisse und die Absorption der Strahlung in der Probe berücksichtigt. Unter Voraussetzung einer horizontalen Spaltblende werden für den Fall einer sehr hohen und den Fall einer sehr niedrigen Absorption Formeln abgeleitet, die dem durch die Geometrie bedingten Intensitätsverhältnis der einzelnen Linien einer Debye-Scherrer-Aufnahme Rechnung tragen. Für diese beiden Grenzfälle wird auch die Intensitätsverteilung innerhalb einer Linie eingehend behandelt. Schließlich wird ein Weg angegeben, der die Intensitätsverteilung innerhalb einer Linie auch für den allgemeinen Fall einer beliebigen Absorption zu errechnen gestattet.

## I. Einleitung.

Die Linienintensität monochromatischer Pulveraufnahmen hängt prinzipiell von zwei verschiedenen Faktoren ab. Ein Faktor berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen Atom bzw. Raumgitter und Strahlung, ist also rein physikalischer Natur. Außerdem wird die Linienintensität und insbesondere die Intensitätsverteilung innerhalb einer Linie wesentlich von den geometrischen Abbildungsverhältnissen und der Absorption der Strahlung in der Probe beeinflusst. Während die physikalische Wechselwirkung durch Einführung des Polarisationsfaktors  $P$ , des Lorentz-Faktors  $L$ , des Strukturfaktors  $S$ , der auch den Atomformfaktor beinhaltet, ferner des Flächenhäufigkeitsfaktors  $H$  und des Wärmefaktors  $W$  in der Intensitätsgleichung ihre Berücksichtigung fanden, fehlt in dieser Gleichung ein Faktor, der die geometrischen Abbildungsverhältnisse und die Absorption der Strahlung berücksichtigt. Vorliegende Abhandlung soll der Berechnung dieses »geometrischen Faktors«, wie wir ihn kurz nennen wollen, dienen. Er werde mit  $G$  bezeichnet, so daß die allgemeine Intensitätsformel für monochromatische Pulveraufnahmen lautet:

$$I \sim PL|S|^2 HWG. \quad (1)$$

Die durch die Blendenöffnung einer Debye-Scherrer-Kammer eintretenden Strahlen sind nicht parallel, sondern können mit der Richtung des Zentralstrahles alle zufolge des Blenden- und Stäbchendurchmessers möglichen Winkel einschließen<sup>1)</sup>. Verfasser<sup>2)</sup> hat in einer früheren Abhandlung in dieser Zeitschrift unter Berücksichtigung der Divergenz und

1) F. Regler, Physik. Z. 17 (1934) 680—687; F. Lihl, Z. Kristallogr. 81 (1932) 142—147.

2) F. Lihl, Z. Kristallogr. 83 (1932) 193—224.

Konvergenz der Primärstrahlung für die Lage der Linienbegrenzungen Formeln abgeleitet. Diese Formeln gestatten, aus der Kenntnis der Kameraabmessungen und des Probendurchmessers für jeden Beugungswinkel die Korrektur zu errechnen, die an den aus dem Debye-Scherrer-Diagramm mittels der Braggschen Gleichung erhaltenen Winkeln anzubringen ist. Da diese Überlegungen für die folgenden Ableitungen wichtig sind, seien sie vorerst in dem nun folgenden Abschnitt kurz zusammengefaßt.

## II. Lage der Linienbegrenzungen.

Wie schon erwähnt, können die das Debye-Scherrer-Stäbchen treffenden Primärstrahlen mit der Richtung der Blendenachse innerhalb bestimmter Grenzen alle möglichen Winkel einschließen. Eine mathematische Behandlung des räumlichen Strahlenverlaufes erscheint äußerst schwierig, wenn nicht überhaupt unmöglich. Wir wollen uns daher auf ein ebenes Problem beschränken und nur solche Strahlen betrachten, die in einer Horizontalebene senkrecht auf den Filmzylinder verlaufen. Praktisch kann diese Forderung durch eine horizontal angeordnete schmale Spaltblende verwirklicht werden, wie sie Verfasser angegeben und bei anderen Arbeiten<sup>1)</sup> verwendet hat.

Der Brennfleck soll gleichmäßig mit Elektronen belegt sein und eine solche Ausdehnung besitzen, daß die vordere Spaltblende als Begrenzung des Strahlenbündels auftritt. Die Länge des der Probe zugekehrten Spaltes (rückwärtige Spaltblende) unterliege nur der Bedingung, daß durch sie keine zufolge der Vorderblende beugungsfähigen Strahlen abgeschirmt werden.

Eine weitere Voraussetzung für alle folgenden Ableitungen ist die möglichste Gleichmäßigkeit und Feinkörnigkeit des Probestäbchens. Die Korngröße darf aber andererseits nicht unter die Grenze sinken, unterhalb der zufolge zu kleiner Teilchengröße eine Linienverbreiterung auftritt. Die dynamische Absorption sei also gegen die Masserabsorption zu vernachlässigen.

Wir bezeichnen mit:

- $D$  den senkrechten Abstand der vorderen Spaltblende von der Stäbchenachse,
- $R$  den Halbmesser des Filmzylinders,
- $2\rho$  den Stäbchendurchmesser,
- $2f$  die Spatlänge,

---

<sup>1)</sup> F. Lihl, Physik. Z. **35** (1934) 460—468.



- $f$  den Abstand eines beliebigen Punktes innerhalb der Spalllänge von der Spaltmitte,  
 $\vartheta$  den Beugungswinkel,  
 $\beta$  den zu  $2\vartheta$  supplementären Winkel,  
 $\vartheta_1$  den nach der Braggschen Gleichung für einen beliebigen Punkt des Debye-Scherrer-Films errechneten Winkel,  
 $\Phi$  dem im Bogenmaß ausgedrückten doppelten Wert der Winkeldifferenz ( $\vartheta_1 - \vartheta$ ).

Für alle folgenden Berechnungen gelte:  $D \geq R^1$ .

Außerdem führen wir die aus Fig. 1 ersichtlichen Winkelbezeichnungen ein. Bezüglich der Vorzeichen von  $f$  und  $\psi$  sei festgelegt, daß für alle Punkte  $F$  unterhalb  $O$   $f$  das positive, für alle Punkte oberhalb  $O$  dagegen das negative Zeichen erhalte. Desgleichen gelte für alle Winkel  $\psi$  bei der aus Fig. 1 ersichtlichen Strahlenrichtung das positive Vorzeichen.

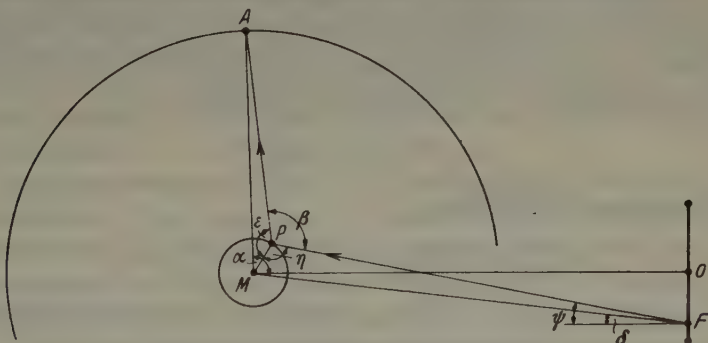


Fig. 1. Allgemeine Winkelbezeichnungen.

Wir entnehmen nun der eingangs erwähnten Veröffentlichung des Verfassers<sup>2)</sup> folgende Beziehungen<sup>3)</sup>:

$$\text{arc}(\beta - \alpha) = \Phi, \quad (2)$$

$$\delta = \frac{f}{D}, \quad (3)$$

1) Für  $D < R$ , ein Fall, der wohl praktisch kaum vorkommt, seien hier die Ableitungen nicht gesondert durchgeführt. In diesem Fall wäre bei der Berechnung der Intensitätsverteilung im Abschnitt III  $f_1$  mit  $f_2$  zu vertauschen. Die Formel für den geometrischen Faktor des Intensitätshöchstwertes bleibt naturgemäß unverändert.

2) F. Lihl, Z. Kristallogr. 83, a. a. O.

3) Die kleinen Vernachlässigungen, beispielsweise der Quadrate von  $\varrho$  und  $\bar{f}$  gegen die Quadrate von  $R$  und  $D$ , liegen unterhalb der Meßgenauigkeit der Debye-Scherrer-Linien.

$$\sin \eta = \frac{D}{\varrho} (\psi - \delta), \quad (4)$$

$$\sin \varepsilon = \frac{R}{\varrho} (\Phi - \psi). \quad (5)$$

Da

$$\arccos(\varepsilon + \eta + \beta) = 2\pi, \quad (6)$$

folgt für:

$$\Phi = \psi + \frac{\varrho}{R} \sin(\eta - 2\vartheta). \quad (7)$$

Die Lage der Außenkanten der Linien (größere  $\Phi_1$ -Werte) ist von der Absorption unabhängig. Hierfür gilt:

$$\bar{\Phi} = \frac{\varrho}{R} \sqrt{1 + 2 \frac{R}{D} \cos 2\vartheta + \frac{R^2}{D^2} + \frac{\bar{f}^2}{D}}. \quad (8)$$

Die Lage der Innenkanten (kleinere  $\Phi_1$ -Werte) dagegen hängt wesentlich von der Absorption der Strahlung in der Probe ab und liegt zwischen dem Wert für die Absorption Null und dem Wert für vollständige Absorption. Für vollständige Absorption gilt:

$$\Phi_0 = \frac{\varrho - \bar{f}}{D} + \frac{\varrho}{R} \cos 2\vartheta, \quad (9)$$

für Absorption Null hingegen:

$$\Phi = -\bar{\Phi} = -\frac{\varrho}{R} \sqrt{1 + 2 \frac{R}{D} \cos 2\vartheta + \frac{R^2}{D^2} - \frac{\bar{f}^2}{D}}. \quad (10)$$

Die Lage der Innenkanten für eine beliebige Absorption liegt innerhalb des durch diese Gleichungen abgegrenzten Bereiches.

Die Breite der Debye-Scherrer-Linien beträgt für vollständige Absorption

$$B = R(\bar{\Phi} - \Phi_0) \quad (11)$$

und für Absorption Null

$$B = 2R\bar{\Phi}. \quad (12)$$

Nach diesen Einführungen wenden wir uns nun der Berechnung des geometrischen Faktors  $G$  der Intensitätsgleichung (1) zu. Dieser Faktor,

1) Siehe auch: N. H. Kolkmeijer und A. L. Th. Moesveld, Z. Kristallogr. 80 (1934) 63—90; Physik. Z. 33 (1932) 265—269.

2) Diese Gleichung gilt nur unter der Voraussetzung  $D \geq R$ ; für  $D < R$  wäre diese Formel durch

$$\Phi_0 = \frac{\varrho}{R} - \frac{\bar{f}}{D} + \frac{\varrho}{D} \cos 2\vartheta$$

zu ersetzen.

der natürlich in hohem Maße von der Absorption der Strahlung in der Probe abhängig ist, kann für die beiden Grenzfälle einer sehr hohen und einer sehr niedrigen Absorption explizit errechnet werden. Im ersten Fall kann der Absorptionskoeffizient  $\tau = \infty$  gesetzt werden (vollständige Absorption). Bei der Berechnung des zweiten Grenzfalles hingegen werde die Absorption überhaupt vernachlässigt (Absorption Null). Im allgemeinen Fall eines vorgegebenen Absorptionskoeffizienten  $\tau$  ist, wie sich später zeigen wird, das Integral nicht in geschlossener Form auswertbar. In diesem Fall ist nur die Lösung auf graphischem Wege möglich.

Die Berechnungen für vollständige Absorption und Absorption Null erfolgen auf verschiedene Weise, weshalb die errechneten Werte für  $G$  keine Absolutwerte darstellen. Daher wird auch der Einfluß des Abstandes Spalt—Stäbchenmitte oder des Filmhalbmessers auf den Wert des geometrischen Faktors nur insoweit berücksichtigt, als durch diese Größen die Intensitätsverteilung in einer Linie und das Intensitätsverhältnis der Linien innerhalb einer Aufnahme beeinflusst wird. Ebenso sei die Absorption der Strahlung in der Luft bzw. im Gas der Kammer vernachlässigt.

Die Berechnungen sind nur für eine einzige beugende Wellenlänge durchgeführt. Die Intensitätsverteilungskurve für zwei benachbarte Wellenlängen ( $K_\alpha$ -Dublett) kann auf einfache Weise durch graphische Superposition der beiden Kurven entsprechend ihrer relativen Höhe erhalten werden.

Als allgemeine Benennungen seien noch festgelegt: Der geometrische Faktor der gesamten unter einem bestimmten Winkel gestreuten Intensität, gemessen im Äquator einer Debye-Scherrer-Linie, soll für den Fall vollständiger Absorption mit  $G_\infty$ , für die Absorption Null mit  $G_0$  und für eine Absorption bestimmter Höhe (Absorptionskoeffizient  $\tau$ ) mit  $G_\tau$  bezeichnet werden. Bei Berechnung der Intensitätsverteilung in einer Linie werde der geometrische Faktor für einen bestimmten Punkt dieser Linie durch Hinzufügen des Index  $\Phi$  gekennzeichnet. Die entsprechenden Bezeichnungen lauten daher:  $G_{\Phi\infty}$ ,  $G_{\Phi 0}$  und  $G_{\Phi\tau}$ . In gleicher Weise sei durch den Index  $f$  angedeutet, daß nur solche Primärstrahlen betrachtet werden, die von einem Punkt des Spaltes ausgehen, dessen Entfernung von der Spaltmitte  $f$  beträgt, z. B.  $G_{\Phi f 0}$  oder  $G_{\Phi f \tau}$ . Die Höchstwerte von  $G$  innerhalb einer Linie seien mit  $G_{m\infty}$  bzw.  $G_{m 0}$  und  $G_{m\tau}$  bezeichnet.

An erster Stelle soll nun der weitaus häufigste Fall einer sehr hohen Absorption behandelt werden.







Daher folgt für

$$\arccos \gamma = \pi + \arccos (2\vartheta - \eta_1 - \varepsilon_2) - \Delta \psi, \quad (14)$$

welche Beziehung wir nach Einsetzen des Ausdruckes  $\pi + \arccos (2\vartheta - \eta_2)$  an Stelle  $\varepsilon_2$  auch

$$\arccos \gamma = \arccos (\eta_2 - \eta_1) - \Delta \psi \quad (14a)$$

schreiben können.

Zur Bestimmung des geometrischen Faktors ist also die Kenntnis der Winkel  $\eta_1$  und  $\varepsilon_2$  bzw.  $\eta_2$  und der Winkeldifferenz  $\psi_1 - \psi_2 = \Delta \psi$  nötig. Diese drei Größen werden je nach der Lage des untersuchten Punktes  $A$  innerhalb der Interferenzlinie verschieden sein. Aus dieser Verschiedenheit können wir dann die Intensitätsverteilung in der Linie berechnen.

Von besonderer Wichtigkeit ist die

Berechnung des Höchstwertes  $G_{m\infty}$

und des Bereiches, in dem dieser Höchstwert Gültigkeit besitzt.

Den größten Wert erreicht die Linienintensität für einen bestimmten Beugungswinkel, wenn der beugungsfähige Bogen am größten ist. Dies tritt dann ein, wenn sowohl der Strahl „1“ als auch der zum Strahl „2“ gehörige gebeugte Strahl das Stäbchen tangiert, falls natürlich  $F_1$  und  $F_3$  innerhalb  $FF'$  liegen (Fig. 2). Für den Strahl „1“ ist  $\arccos \eta_1 = \pi/2$ , also nach Gleichung (7)

$$\psi_1 = \Phi - \frac{\varrho}{R} \cos 2\vartheta, \quad (15)$$

und unter Zuhilfenahme der Gleichungen (3) und (4)

$$f_1 = \Phi D - \varrho - \frac{\varrho D}{R} \cos 2\vartheta. \quad (16)$$

Für den Strahl „2“ ist  $\arccos \varepsilon_2 = \pi/2$ , daher nach Gleichung (5)

$$\psi_2 = \Phi - \frac{\varrho}{R} \quad (17)$$

und wie früher

$$f_2 = \Phi D - \frac{\varrho D}{R} - \varrho \cos 2\vartheta. \quad (18)$$

Wir erhalten also:

$$\psi_1 - \psi_2 = \Delta \psi = \frac{\varrho}{R} (1 - \cos 2\vartheta) \quad (19)$$

und

$$\arccos \gamma = \arccos 2\vartheta - \frac{\varrho}{R} (1 - \cos 2\vartheta). \quad (20)$$

Somit ist:

$$G_{m\infty} = \varrho \left[ \arccos 2\vartheta - \frac{\varrho}{R} (1 - \cos 2\vartheta) \right]. \quad (21)$$

Innerhalb welcher Grenzen gilt nun diese Formel? Wie wir schon zu Beginn dieses Abschnittes erkannten, muß die Mindestlänge des Spaltes der Strecke  $F_1 F_3$  gleich sein, damit der Höchstwert der Intensität wenigstens an einem Punkt der Linie erreicht wird. Es muß also die Beziehung bestehen:

$$f_1 - f_3 = \Delta f \leq 2f.$$

Wir berechnen also die Differenz  $f_1 - f_3$ . Der Wert für  $f_1$  ist nach Gleichung (16) gegeben, während man zur Berechnung von  $f_3$  erst das Minimum von  $f$  bzw.  $\delta$  in Abhängigkeit von  $\psi$  bilden muß. Aus Gl. (4) erhält man

$$\delta = \psi - \frac{e}{D} \sin \eta$$

und aus Gl. (7)

$$\eta = 2\vartheta + \arcsin \frac{R}{e} (\Phi - \psi).$$

Bilden wir nun

$$\frac{\partial \delta}{\partial \psi} = 0,$$

so erhalten wir

$$1 + \frac{R}{D} \frac{\cos \eta}{\sin(\eta - 2\vartheta)} = 0.$$

Durch Einsetzen der Lösung dieser Gleichung in (4) und (7) errechnet man

$$f_3 = \Phi D - \frac{e}{R} \sqrt{1 + 2 \frac{R}{D} \cos 2\vartheta + \frac{R^2}{D^2}}, \quad (22)$$

so daß für  $\Delta f$  schließlich folgt:

$$\Delta f = \frac{e}{R} \left[ \sqrt{1 + 2 \frac{R}{D} \cos 2\vartheta + \frac{R^2}{D^2}} - \cos 2\vartheta - \frac{R}{D} \right]. \quad (23)$$

Solange also dieser Ausdruck die Größe von  $2f$  nicht übersteigt, gilt Gl. (21).

Bestimmen wir nun den Winkel  $\vartheta$ , für den  $\Delta f$  seinen Höchstwert annimmt. Wir bilden also

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta} \Delta f = 0$$

und erhalten für  $\vartheta$  die Gleichung

$$\sin 2\vartheta \left[ \frac{R}{D} - \sqrt{1 + 2 \frac{R}{D} \cos 2\vartheta + \frac{R^2}{D^2}} \right] = 0. \quad (24)$$

Die drei Lösungen dieser Gleichung setzen wir nun der Reihe nach in (23) ein und finden:

$$\begin{aligned} 2\vartheta = 0 & \dots \dots \dots \Delta f = 0, \\ 2\vartheta = 180^\circ & \dots \dots \dots \Delta f = 2e \left( \frac{D}{R} - 1 \right), \\ \cos 2\vartheta = -\frac{1}{2} \frac{D}{R} & \dots \dots \dots \Delta f = \frac{e}{2} \frac{D^2}{R^2}. \end{aligned}$$

Daraus kann gefolgert werden, daß der Höchstwert von  $\Delta f$  für  $\frac{D}{R} \leq 2$  bei einem Winkel  $\vartheta$  auftritt, der aus  $\cos 2\vartheta = -\frac{1}{2} \frac{D}{R}$  zu errechnen ist, während für  $\frac{D}{R} \geq 2$  dieser Höchstwert bei  $2\vartheta = 180^\circ$  liegt.

Fassen wir also zusammen, so können für den Gültigkeitsbereich der Beziehung  $\Delta f \leq 2\bar{f}$  folgende Einschränkungen aufgestellt werden:

$$\left. \begin{aligned} \frac{D}{R} \leq 2 \dots\dots\dots \varrho &\leq 4\bar{f} \left(\frac{R}{D}\right)^2 \\ \frac{D}{R} \geq 2 \dots\dots\dots \varrho &\leq \bar{f} \frac{R}{D-R} \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

Sind diese Bedingungen erfüllt, dann gilt Gl. (21) im gesamten Winkelbereich. Diese Einschränkungen sind aber immer leicht durch geeignete Wahl des Stäbchenhalbmessers und der Spaltlänge einzuhalten<sup>1)</sup>. Beispielsweise muß der Stäbchenhalbmesser

$$\text{für } \frac{D}{R} = 1 \quad \text{zu} \quad \varrho \leq 4\bar{f},$$

$$\text{für } \frac{D}{R} = \frac{3}{2} \quad \text{zu} \quad \varrho \leq \frac{16}{9}\bar{f},$$

$$\text{für } \frac{D}{R} = 2 \quad \text{zu} \quad \varrho \leq \bar{f}$$

usw. gewählt werden.

Es besteht also leicht die Möglichkeit, die Versuchsanordnung so einzurichten, daß der Höchstwert  $G_{m\infty}$  durch Gl. (21) bestimmt ist.

Bleibt noch der Bereich festzulegen, in dem die Formel für  $G_{m\infty}$  gilt. Dieser erstreckt sich von einem Punkt  $A_1$  bis zu einem Punkt  $A_2$  (Fig. 2). Für  $A_1$  gilt  $f_1 = \bar{f}$  und somit:

$$\Phi_1 = \frac{\varrho + \bar{f}}{D} + \frac{\varrho}{R} \cos 2\vartheta. \quad (26)$$

Im Punkt  $A_2$  ist  $f_2 = -\bar{f}$  und daher

$$\Phi_2 = \frac{\varrho}{R} \sqrt{1 + 2 \frac{R}{D} \cos 2\vartheta + \frac{R^2}{D^2}} - \frac{\bar{f}}{D}. \quad (27)$$

Die Breite des Bandes von  $G_{m\infty}$  ist also gegeben durch

$$B_m = R(\Phi_1 - \Phi_2) = \varrho \left[ \frac{R}{D} + \cos 2\vartheta - \sqrt{1 + 2 \frac{R}{D} \cos 2\vartheta + \frac{R^2}{D^2}} \right] + 2\bar{f} \frac{R}{D}. \quad (28)$$

1) Sollte jedoch in einem bestimmten Fall die Einhaltung dieser Bedingungen nicht möglich sein, so kann dennoch die Intensitätsverteilungskurve punktweise nach den später abgeleiteten Gl. (37) bis (47) errechnet werden. Die Formel (21) für den geometrischen Faktor des Intensitätshöchstwertes gilt dann naturgemäß nicht mehr.



Wie man sich leicht überzeugen kann, gilt ganz allgemein

$$\Phi_3 - \Phi_0 = \bar{\Phi} - \Phi_1, \quad (29)$$

d. h. die Breite des Intensitätsabfalls vom Beginn und Ende des Intensitätshöchstwertes gegen die Linienbegrenzungen ist gleich groß oder der Beginn und das Ende des Intensitätshöchstwertes liegt bezüglich der Linienenden symmetrisch. Zur Darstellung des gesamten Intensitätsverlaufes innerhalb einer Debye-Scherrer-Linie fehlt noch die Berechnung des Verlaufes der Funktion  $G_\infty$  vom Höchstwert gegen Null.

Die Größe dieses beiderseitigen Bereiches ist nach (29) gegeben durch

$$B' = R(\Phi_3 - \Phi_0) = \varrho \left[ \sqrt{1 + 2 \frac{R}{D} \cos 2\vartheta + \frac{R^2}{D^2}} - \cos 2\vartheta - \frac{R}{D} \right]. \quad (30)$$

Die Berechnung des Intensitätsabfalls muß in zwei Stufen erfolgen. Um die Grenzen dieser beiden Teilbereiche zu erkennen, denken wir uns den kreisförmigen Querschnitt des Stäbchens mit den Punkten  $P_1$  und  $P_3$  (Fig. 2) und den eingezeichneten Primärstrahlen sowie gebeugten Strahlen bei festgehaltener Lage des Spaltes, also festgehaltenen Punkten  $F$  und  $F'$ , um die Stäbchenachse als Drehachse einmal gegen  $F$  und ein zweites Mal gegen  $F'$  gedreht. Damit verschiebt sich der Auftreffpunkt der gebeugten Strahlen von  $A_1$  nach  $\bar{A}$  bzw. von  $A_2$  nach  $A_0$ . Man erkennt dann offensichtlich die Grenzen der Teilbereiche, die durch das Zusammenfallen des Punktes  $F_2$  mit  $F$  bzw.  $F'$  gegeben sind. Der kürzeren Ausdrucksweise halber wollen wir die Teilbereiche folgendermaßen bezeichnen:

Teilbereich I:  $F$  liegt zwischen  $F_1$  und  $F_2$ ,

Teilbereich II:  $F$  liegt zwischen  $F_2$  und  $F_3$ ,

Teilbereich III:  $F'$  liegt zwischen  $F_2$  und  $F_3$ ,

Teilbereich IV:  $F'$  liegt zwischen  $F_1$  und  $F_2$ .

Die Grenze zwischen den Teilbereichen I und II wird erhalten, wenn man in Gl. (18)  $f_2 = \bar{f}$  setzt. Wir finden also:

$$\Phi'_1 = \frac{\varrho}{D} \cos 2\vartheta + \frac{\varrho}{R} + \frac{\bar{f}}{D}. \quad (31)$$

Für die Grenze zwischen III und IV ist  $f_2 = -\bar{f}$ , woraus wir

$$\Phi'_3 = \frac{\varrho}{D} \cos 2\vartheta + \frac{\varrho}{R} - \frac{\bar{f}}{D}. \quad (32)$$

errechnen können.

Bezüglich der Breite der einzelnen Teilbereiche gilt

$$\bar{\Phi} - \Phi'_1 = \Phi_3 - \Phi'_3 \quad (33)$$

und

$$\Phi'_1 - \Phi_1 = \Phi'_3 - \Phi_0. \quad (34)$$

Daraus folgt also, daß jeweils die Breite der Teilbereiche I und IV bzw. II und III gleich groß ist.

In diesen Teilbereichen ist wenigstens ein Winkel  $\eta$  nicht mehr gleich  $\pi/2$  bzw.  $\pi/2 + 2\theta$ , sondern wird zwischen diesen beiden Grenzen liegen. Dieser Winkel  $\eta$  errechnet sich allgemein, wenn wir die Gl. (4) und (7) zur Gleichung

$$\frac{e}{R} \sin(\eta - 2\theta) + \frac{e}{D} \sin \eta = \Phi - \frac{f}{D} \quad (35)$$

zusammenfassen, aus

$\sin \eta =$

$$\frac{\left(\frac{R}{D} + \cos 2\theta\right)\left(\Phi - \frac{f}{D}\right) \pm \sin 2\theta \sqrt{\frac{e^2}{R^2} \left(1 + 2\frac{R}{D} \cos 2\theta + \frac{R^2}{D^2}\right) - \left(\Phi - \frac{f}{D}\right)^2}}{\frac{e}{R} \left(1 + 2\frac{R}{D} \cos 2\theta + \frac{R^2}{D^2}\right)}. \quad (36)$$

Welche Wurzel im besonderen Fall Gültigkeit besitzt, hängt von den Grenzen für  $\eta$  ab. Falls in einem Teilbereich nur ein Winkel  $\eta$  zu be-

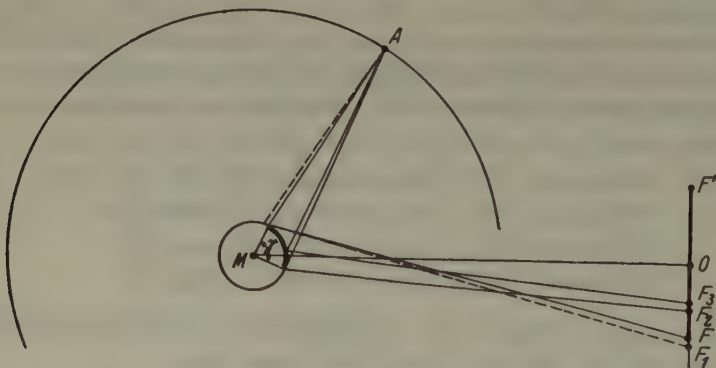


Fig. 4. Schema des Strahlenganges für einen Punkt der Debye-Scherrer-Linie im Teilbereich I.

rechnen ist, gilt immer das positive Vorzeichen. Ferner ist zu beachten, daß in den Bereichen I und II  $f = \bar{f}$  und in den Bereichen III und IV  $f = -\bar{f}$  gesetzt werden muß.

Wir berechnen den geometrischen Faktor zunächst für den Teilbereich I ( $\Phi_1 \leq \Phi \leq \Phi'_1$ ) und veranschaulichen uns den Strahlengang in Fig. 4. Der durch F gehende Strahl werde mit „4“ bezeichnet. Wegen



Den Wert für  $G_{\phi\infty}$  im Teilbereich III ( $\Phi'_3 \leq \Phi \leq \Phi_3$ ) findet man leicht, wenn man Fig. 6 betrachtet. Der beugungsfähige Bogen des Stäbchenquerschnittes ist danach offenbar gleich dem Bogen, der dem Höchstwert  $G_{m\infty}$  entspricht, also  $b_m$ , vermindert um einen Bogen  $b'$ .

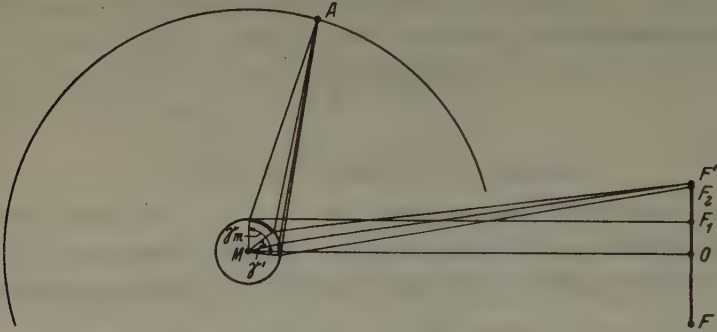


Fig. 6. Schema des Strahlenganges für einen Punkt der Debye-Scherrer-Linie im Teilbereich III.

Die zugehörigen Zentriwinkel seien  $\gamma_m$  und  $\gamma'$ .  $\gamma_m$  ist nach Gl. (20) bekannt, während  $\gamma'$  aus

$$\text{arc } \gamma' = \text{arc } (\eta_2 - \eta_1) - \Delta\psi$$

errechnet werden kann. Wir finden also in diesem Bereich:

$$G_{\phi\infty} = \varrho \left[ \text{arc } 2\vartheta - \text{arc } (\eta_2 - \eta_1) - \frac{\varrho}{R} (1 - \cos 2\vartheta) + \Delta\psi \right]. \quad (44)$$

$\eta_1$  und  $\eta_2$  sind wieder Wurzeln der Gl. (36), wobei jetzt  $f = -\bar{f}$  zu setzen ist.

Für  $\Delta\psi$  erhalten wir

$$\Delta\psi = \frac{2R \sin 2\vartheta}{D \left( 1 + 2\frac{R}{D} \cos 2\vartheta + \frac{R^2}{D^2} \right)} \sqrt{\frac{\varrho^2}{R^2} \left( 1 + 2\frac{R}{D} \cos 2\vartheta + \frac{R^2}{D^2} \right) - \left( \Phi + \frac{\bar{f}}{D} \right)^2}. \quad (45)$$

Im Teilbereich IV ( $\Phi_0 \leq \Phi \leq \Phi'_3$ ) ist nach Fig. 7  $\text{arc } \eta_1 = \pi/2$  und  $\text{arc } \eta_2 > \pi/2$ . Wir finden schließlich

$$G_{\phi\infty} = \varrho \left[ \text{arc } \eta_2 - \frac{\pi}{2} - \Delta\psi \right], \quad (46)$$

wobei

$$\Delta\psi = \Phi - \frac{\varrho}{R} \cos 2\vartheta - \frac{\varrho}{D} \sin \eta_2 + \frac{\bar{f}}{D}. \quad (47)$$

Die Gl. (21) in Verein mit den Gl. (37) bis (47) gestatten es also, die gesamte Intensitätsverteilung innerhalb einer Linie zu errechnen und graphisch darzustellen. Wir fanden, daß der Bereich des Intensitäts-



höchstwertes symmetrisch zu den Linienbegrenzungen liegt und daß ferner die Größe der Teilbereiche zu beiden Seiten des Intensitätshöchstwertes spiegelbildlich gleich ist. Außerdem sind aus den entsprechenden Formeln für die Teilbereiche I und IV einerseits und II und III andererseits gewisse Ähnlichkeiten zu erkennen. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß zwischen den beiden Kurvenästen, die den Intensitätsabfall gegen Null beschreiben, einfache Zusammenhänge bestehen.

Berechnen wir nun  $G_{\Phi_{\infty}}$  einmal für  $\Phi = \Phi'_1 - \varphi$  (Teilbereich I) und ein zweitesmal für  $\Phi = \Phi'_3 - \varphi$  (Teilbereich IV), wobei  $0 \leq \varphi \leq \Phi'_3 - \Phi_0$

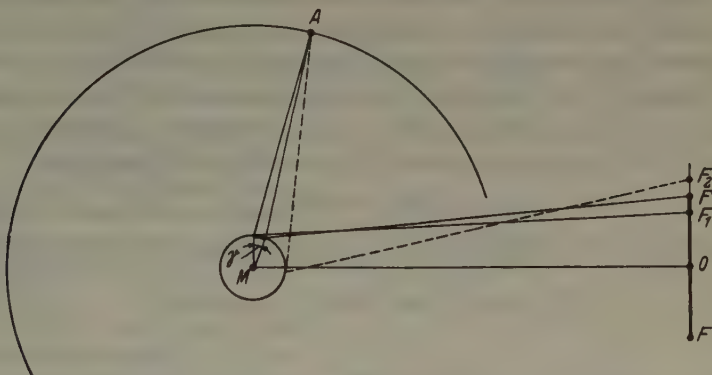


Fig. 7. Schema des Strahlenganges für einen Punkt der Debye-Scherrer-Linie im Teilbereich IV.

gelten soll, so erkennt man, wie man sich leicht durch Einsetzen der Gl. (34) bzw. (32) in (36) überzeugen kann,

$$\sin \eta_{(\Phi = \Phi'_1 - \varphi)} = \sin \eta_{(\Phi = \Phi'_3 - \varphi)},$$

woraus auch die Gleichheit der Argumente folgt. Ferner ist für

$$\Phi = \Phi'_1 - \varphi: \Delta \varphi = \frac{e}{D} (\sin \eta - \cos 2 \vartheta) + \varphi$$

und für

$$\Phi = \Phi'_3 - \varphi: \Delta \varphi = \frac{e}{D} (\cos 2 \vartheta - \sin \eta) + \frac{e}{R} (1 - \cos 2 \vartheta) - \varphi.$$

Addiert man nun die Gl. (38) und (46), so erhält man

$$e \left[ \arccos 2 \vartheta - \frac{e}{R} (1 - \cos 2 \vartheta) \right] = G_{m\infty}.$$

In gleicher Weise ist für  $\Phi = \Phi'_1 + \varphi$  (Teilbereich II) und  $\Phi = \Phi'_3 + \varphi$  (Teilbereich III), wobei jetzt  $0 \leq \varphi \leq \Phi_3 - \Phi'_3$  gilt, die Summe der Gl. (42) und (44) zu  $G_{m\infty}$  zu errechnen. Diese beiden Erkenntnisse können kurz zusammengefaßt folgendermaßen geschrieben werden:

$$(G_{\Phi_{\infty}})_{\Phi = \Phi_0 + \varphi} + (G_{\Phi_{\infty}})_{\Phi = \Phi_1 + \varphi} = G_{m\infty}, \quad (48)$$

wenn  $\varphi$  zwischen den Grenzen  $0 \leq \varphi \leq \Phi_s - \Phi_0$  liegt. In Worten ausgedrückt, lautet das Ergebnis: Die beiden Kurvenäste, die den Intensitätsabfall vom Höchstwert gegen Null darstellen, sind durch Drehung um  $180^\circ$  und Spiegelung zur Deckung zu bringen.

Zur Berechnung der Intensitätsverteilung in einer Interferenzlinie ist also nur die Berechnung eines einzigen Astes, etwa des Astes gegen die großen Winkel  $\vartheta$  (Teilbereiche I und II) nötig. Der zweite Ast der Kurve kann nach dem eben Gesagten auf einfache Weise nach (48) erhalten werden.

Dieses Ergebnis ist aber nicht nur interessant und vereinfacht die Darstellung von Intensitätsverteilungskurven bedeutend, sondern ist vor allem für die Berechnung der Gesamtintensität außerordentlich wichtig. Die gesamte in eine Richtung  $\vartheta$  gestreute Intensität ist von der Fläche der Kurve abhängig, die den Verlauf des geometrischen Faktors angibt. Diese Fläche ist nach den letzten Erkenntnissen offenbar gleich

$$G_\infty = (B_m + B') G_{m\infty}, \quad (49)$$

wobei  $B_m$  und  $B'$  nach (28) und (30) zu errechnen sind. Wir erhalten also:

$$G_\infty = 2 \varrho \int \frac{R}{D} \left[ \arccos 2\vartheta - \frac{\varrho}{R} (1 - \cos 2\vartheta) \right], \quad (50)$$

oder

$$G_\infty = 2 \int \frac{R}{D} G_{m\infty}. \quad (51)$$

Der geometrische Faktor der gesamten in die Richtung  $\vartheta$  gestreuten Intensität ist also gleich dem entsprechenden Intensitätshöchstwert multipliziert mit der Spaltlänge und dem Verhältnis  $R/D$ .

Da der Ausdruck  $\varrho/R (1 - \cos 2\vartheta)$  meist klein ist, kann der geometrische Faktor des Intensitätshöchstwertes und der Faktor der Gesamtintensität in erster Näherung dem Beugungswinkel verhältnismäßig gesetzt werden. Ebenso ist die Linienintensität proportional dem Stäbchenhalbmesser. Zur Erzielung gleicher Filmschwärzung verhalten sich also die Belichtungszeiten zweier Aufnahmen desselben Stoffes bei gleichen Kamera- aber verschiedenen Probenabmessungen umgekehrt wie die Stäbchenhalbmesser.

Hiermit wäre für den Fall sehr hoher Absorption der Einfluß der geometrischen Abbildungsverhältnisse auf die Intensitätsverteilung, die Lage und Höhe des Intensitätshöchstwertes und die Gesamtintensität einer Linie klargestellt. Durch Einsetzen der entsprechenden Formeln in die Intensitätsgleichung ist es also bei Kenntnis aller physikalischen Faktoren möglich, für alle praktisch vorkommenden Kamera- und

Probenabmessungen das Intensitätsverhältnis der Linien einer Aufnahme sowie die Intensitätsverteilung innerhalb dieser Linien zu errechnen.

Bevor wir nun an die Berechnung des zweiten Grenzfalles schreiten, wollen wir noch kurz an Hand eines Zahlenbeispiels die geometrischen Abbildungsverhältnisse innerhalb einer Aufnahme verfolgen. Wir wählen:

$$D = 5 \text{ cm,}$$

$$R = 2,5 \text{ cm,}$$

$$2\bar{f} = 0,2 \text{ cm,}$$

$$2\rho = 0,1 \text{ cm}$$

und veranschaulichen zunächst den Verlauf von  $G_{m\infty}$ . Wie aus Fig. 8 zu erkennen ist, verläuft die Kurve angenähert linear. Die gestrichelte Gerade entspricht der Vernachlässigung des Gliedes  $\rho/R(1 - \cos 2\theta)$  in Gl. (24).

In Fig. 9, sind ferner drei Intensitätsverteilungskurven, und zwar für  $2\theta = 30^\circ$ ,  $2\theta = 90^\circ$  und  $2\theta = 150^\circ$  graphisch dargestellt. Die Lage der Linienbegrenzungen und die Grenzen der einzelnen Teilbereiche erhellen aus Zahlentafel I.

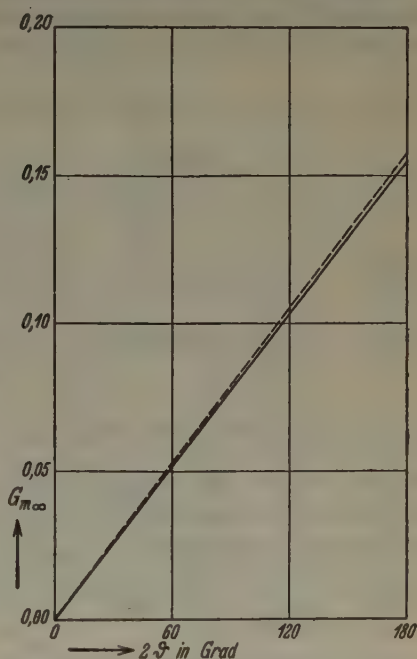


Fig. 8. Verlauf des geometrischen Faktors des Intensitätshöchstwertes  $G_{m\infty}$  über den gesamten Winkelbereich unter Zugrundelegung besonderer Zahlenangaben.

Zahlentafel I.

	$2\theta = 30^\circ$	$2\theta = 90^\circ$	$2\theta = 150^\circ$
$\Phi_0$	0,0073	—0,0400	—0,0273
$\Phi'_2$	0,0087	0,0000	—0,0087
$\Phi_2$	0,0094	0,0025	—0,0076
$\Phi_1$	0,0473	0,0300	0,0127
$\Phi'_1$	0,0487	0,0400	0,0313
$\Phi$	0,0494	0,0425	0,0324

Aus dem Verlauf der drei Kurven ist vor allem zu erkennen, daß der Abbruch der Linienintensität gegen die größeren Winkel  $\theta$  (Außenkante der Linie) bedeutend steiler erfolgt, als gegen die kleineren Beugungswinkel (Innenkante der Linie). Dies stimmt auch mit der Erfahrung überein, daß die Außenkante einer Debye-Scherrer-Linie immer besser zu vermessen ist als die Innenkante. Diese Erscheinung wird also nicht nur durch die Eindringtiefe der Strahlen in die Probe verursacht, sondern

ist schon in der Intensitätsverteilungskurve für vollständige Absorption begründet.

Weiter sehen wir aus den Kurven, daß die Breite des Intensitätsabfalls mit steigendem Winkel  $\vartheta$  zunimmt, während gleichzeitig der Bereich des Intensitäts-höchstwertes abnimmt. Diese Gesetzmäßigkeit, die auch aus den Gl. (28) und (30) selbst folgt, stellt ebenfalls eine alte Erfahrungstatsache dar, da Linien unter kleinen Beugungswinkeln immer schärfer erscheinen, als solche unter großen Beugungswinkeln.

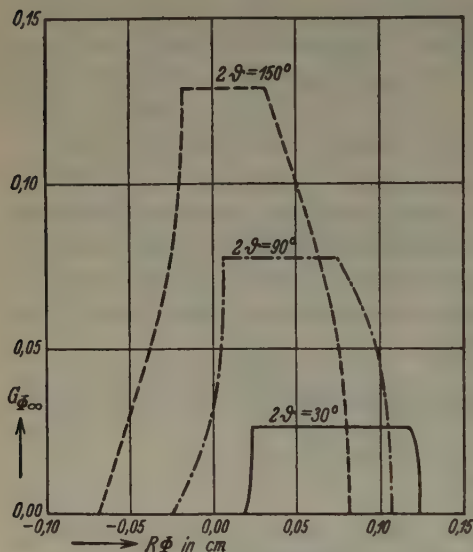


Fig. 9. Beispiele von Intensitätsverteilungskurven für eine Probe sehr hoher Absorption.

#### IV. Berechnung des geometrischen Faktors für den Fall der Absorption Null.

Der zweite Grenzfall der Absorption Null besitzt wohl praktisch keine Bedeutung, ist aber als Übergang zur Behandlung des allgemeinsten Falles einer Absorption bestimmter Höhe grundlegend wichtig, weshalb er auch hier eingehend behandelt werden soll.

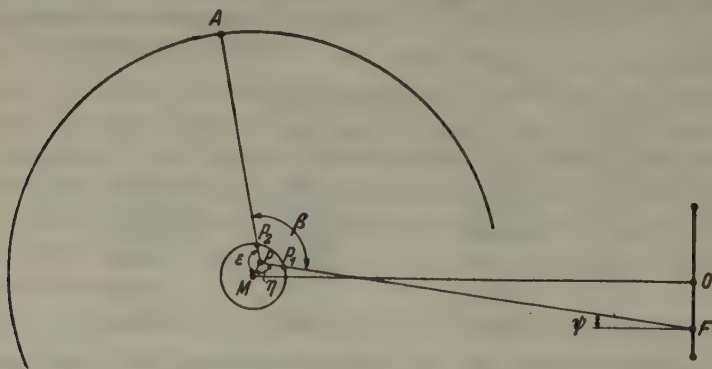


Fig. 10. Strahlengang bei Beugung von Röntgenstrahlen im Innern eines Debye-Scherrer-Stäbchens.

Betrachtet man, wie in Fig. 10 veranschaulicht, einen vom Punkt  $F$  im Abstand  $f$  von  $O$  ausgehenden Strahl, der bei  $P_1$  in das Stäbchen ein-



dringt, an einem Punkt  $P$  im Innern desselben eine Beugung erfährt und bei  $P_2$  wieder den Stäbchenquerschnitt verläßt, und bezeichnet man den Abstand des Punktes  $P$  von  $M$  mit  $x$ , dann gilt unter Beibehaltung der früheren Winkelbezeichnungen nach Gl. (4)

$$\sin \eta = \frac{1}{x} (D\psi - f) \quad (52)$$

und nach der Gl. (7)

$$\Phi = \psi + \frac{x}{R} \sin(\eta - 2\vartheta). \quad (53)$$

Aus diesen Gleichungen folgt zunächst

$$x \cos \eta = \frac{1}{\sin 2\vartheta} [\cos 2\vartheta (D\psi - f) - R(\Phi - \psi)], \quad (54)$$

eine Beziehung, die wir im folgenden Abschnitt noch brauchen werden, und schließlich als Gleichung für  $x$

$$x^2 = \frac{1}{\sin^2 2\theta} [\cos 2\theta (D\psi - f) - R(\Phi - \psi)]^2 + (D\psi - f)^2. \quad (55)$$

Wir fragen nun nach dem geometrischen Ort aller Punkte innerhalb des Kreisquerschnittes, an dem alle von  $F$  ausgehenden Primärstrahlen in den Punkt  $A$  des Filmäquators beugen. Diese Punkte liegen auf dem

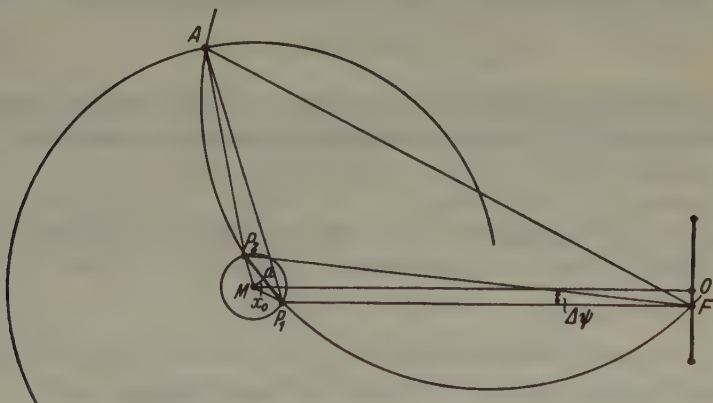


Fig. 11. Zur Ableitung der Gleichung für  $G_{\Phi 10}$ .

Umfang eines durch  $F$  und  $A$  gehenden Kreises, dessen Durchmesser durch die Bedingung gegeben ist, daß die Peripheriewinkel über der Sehne  $FA$  gleich  $180 - 2\theta$  sein müssen (Fig. 14). Die Länge des Kreisbogens  $P_1P_2$  innerhalb des Stäbchenquerschnittes ist dann offenbar ein Maß für die nach  $A$  gestreute Intensität. Dieser Kreisbogen kann mit genügender Genauigkeit durch eine Sehne ersetzt werden, deren Länge  $a$

wir nun berechnen wollen. Wird der Abstand dieser Sehne von  $M$  mit  $x_0$  bezeichnet, dann ist

$$G_{\phi f 0} = a = 2\sqrt{\varrho^2 - x_0^2}. \quad (56)$$

Um  $x_0$  zu berechnen, differenzieren wir (55) nach  $\psi$  und erhalten

$$\psi = \frac{Df + R^2\Phi + R\cos 2\vartheta(D\Phi + f)}{D^2 + R^2 + 2RD\cos 2\vartheta}. \quad (57)$$

Diese Gleichung ergibt tatsächlich das Minimum, da

$$\frac{\partial^2}{\partial \psi^2} x^2 = \frac{4}{\sin^2 2\vartheta} (D^2 + R^2 + 2RD\cos 2\vartheta) > 0.$$

Setzt man nun  $\psi$  nach (57) in Gl. (55) ein, dann folgt:

$$x_0^2 = \frac{R^2(D\Phi - f)^2}{D^2 + R^2 + 2RD\cos 2\vartheta}. \quad (58)$$

Da der Ausdruck  $\varrho/R\sqrt{D^2 + R^2 + 2RD\cos 2\vartheta}$  in den folgenden Ableitungen sehr häufig vorkommt, wollen wir ihn der Kürze halber mit  $w$  bezeichnen; also

$$w = \frac{\varrho}{R}\sqrt{D^2 + R^2 + 2RD\cos 2\vartheta}. \quad (59)$$

Wir erhalten dann für den geometrischen Faktor der von einem Punkt  $F$  des Spaltes ausgehenden und nach  $A$  gestreuten Intensität

$$G_{\phi f 0} = \frac{2\varrho}{w}\sqrt{w^2 - (\Phi D - f)^2}. \quad (60)$$

Den geometrischen Faktor der Intensität in einem Punkt der Debye-Scherrer-Linie erhält man durch Integration dieses Ausdruckes über alle möglichen Werte von  $f$  ( $f_1 \leq f \leq f_2$ ). Somit ist

$$G_{\phi 0} = \int_{f_1}^{f_2} \frac{2\varrho}{w} \sqrt{w^2 - (\Phi D - f)^2} df = \frac{\varrho}{w} \left[ (f - \Phi D) \sqrt{w^2 - (f - \Phi D)^2} + w^2 \arcsin \frac{f - \Phi D}{w} \right]_{f_1}^{f_2}. \quad (61)$$

Die Grenzen dieses Integrals sind wesentlich von der Lage des untersuchten Punktes innerhalb der Interferenzlinie abhängig. Für  $\Phi = -\bar{\Phi}$  ist  $f_1 = f_2 = -\bar{f}$ , für  $\Phi = \bar{\Phi}$  dagegen  $f_1 = f_2 = \bar{f}$ . In beiden Fällen ist  $G_{\phi 0} = 0$ . Den Höchstwert erreicht die Linienintensität für  $\Phi = 0$ , also für die Linienmitte. Diesen Höchstwert  $G_{m0}$  wollen wir vorerst berechnen.

Wie man aus Fig. 12 ersieht, besteht für alle Punkte  $A$ , deren zugehörige Primärstrahlen zwischen  $F$  und  $F'$  liegen, die Beziehung  $G_{\phi 0} = G_{m0}$  zu Recht. Die Grenzen des Höchstwertes sind gegeben, wenn gleichzeitig  $F_1$  mit  $F$  und  $F_2$  mit  $F'$  zusammenfallen. Bezeichnen

wir die zu  $F_1$  und  $F_2$  gehörigen Werte von  $f$  mit  $f_1$  und  $f_2$ , dann gilt nach (8) und (10)

$$\text{für } F_1: \Phi = \frac{-w + f_1}{D} \quad \text{und für } F_2: \Phi = \frac{w + f_2}{D}.$$

Daraus folgt:

$$f_1 - f_2 = 2w,$$

oder in Worten: Für die Ausbildung des bei bestimmten Kameraabmessungen größtmöglichen Intensitätshöchstwertes einer Linie ist eine Spaltbreite von  $2\bar{f} \geq 2w$  nötig. In diesem Fall ist für den Höchstwert nicht die Spaltbreite, sondern der Wert von  $2w$  maßgebend, weshalb

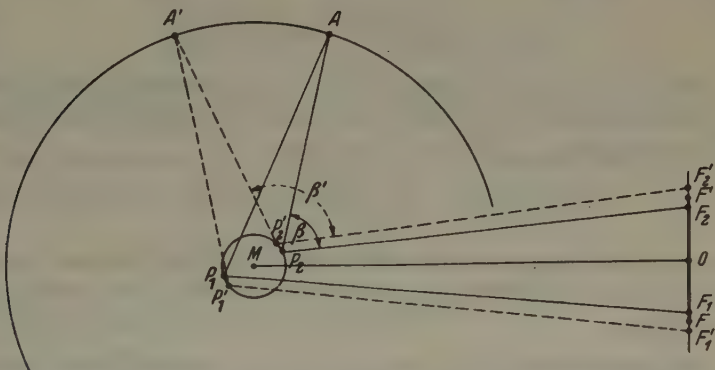


Fig. 12. Größenbeziehung zwischen  $\bar{f}$  und  $w$ . Für den Winkel  $\beta$  (gebeugter Punkt  $A$ ) ist  $\bar{f} > w$ , für den Winkel  $\beta'$  (gebeugter Punkt  $A'$ ) hingegen  $\bar{f} < w$ .

das Integral (61) von  $-w$  bis  $+w$  zu erstrecken ist (z. B. gebeugter Punkt  $A$  der Fig. 12). Für den Fall  $2\bar{f} < 2w$  hingegen (beispielsweise Punkt  $A'$  der Fig. 12) sind die Integrationsgrenzen durch  $-\bar{f}$  und  $+\bar{f}$  gegeben.

Berechnen wir zunächst den Höchstwert  $G_{m_0}$  für

$$2\bar{f} \geq 2w,$$

so finden wir aus Gl. (61)

$$G_{m_0} = \varrho w \pi. \quad (62)$$

Um die Breite des Bandes, innerhalb dessen  $G_{\Phi_0} = G_{m_0}$  gilt, zu erhalten, lassen wir zuerst die Punkte  $F$  und  $F_1$  in Fig. 12 zusammenfallen. Dann ist  $f_1 = \bar{f}$  und  $f_2 = \bar{f} - 2w$ , so daß die erste Grenze für  $\Phi$  durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$\Phi_1 = \frac{\bar{f} - w}{D}. \quad (63)$$

In gleicher Weise erhält man für die zweite Grenze:

$$\Phi_2 = \frac{-\bar{f} + w}{D}. \quad (64)$$

Somit ist der Bereich des Intensitätshöchstwertes gegeben durch

$$B_m = 2 \frac{R}{D} (\bar{f} - w). \quad (65)$$

Ist hingegen

$$2\bar{f} \leq 2w,$$

dann erhalten wir für den geometrischen Faktor des Intensitätshöchstwertes

$$G_{m0} = 2 \frac{e}{w} \left[ \bar{f} \sqrt{w^2 - \bar{f}^2} + w^2 \arcsin \frac{\bar{f}}{w} \right]. \quad (66)$$

Die Gl. (62) und (66) gehen für  $2\bar{f} = 2w$  ineinander über. Suchen wir nun den Winkel  $\vartheta^*$ , bei dem dieser Grenzfall erreicht wird, so finden wir durch Einsetzen in (59) die Gleichung

$$\cos 2\vartheta^* = \frac{1}{2RD} \left[ \frac{R^2 \bar{f}^2}{e^2} - D^2 - R^2 \right]. \quad (67)$$

Hat diese Gleichung einen bestimmten Winkel  $\vartheta^*$  als Lösung, dann gilt für alle Winkel  $\vartheta \leq \vartheta^*$  die Formel (66), für alle Winkel  $\vartheta \geq \vartheta^*$  hingegen die Gl. (62).

Die Intensitätsverteilung in einer Linie ist in allen Fällen bezüglich der Linienmitte symmetrisch. Die Kurven für  $2\bar{f} > 2w$  einerseits und  $2\bar{f} \leq 2w$  andererseits unterscheiden sich nur insofern voneinander, als im ersten Fall der Intensitätshöchstwert  $G_{m0}$  nach (62) innerhalb eines Bereiches  $B_m$  nach (65) unverändert bleibt, während im andern Fall der Höchstwert nach (66) nur an einem Punkt der Linie erreicht wird.

Wir wenden uns nun der Berechnung der Intensitätsverteilungskurve zu, um dann anschließend aus der Fläche dieser Kurve den geometrischen Faktor der Gesamtintensität zu erhalten. Wir trennen wieder die beiden Fälle  $2\bar{f} \geq 2w$  und  $2\bar{f} \leq 2w$  und beginnen mit den Ableitungen für

$$2\bar{f} \geq 2w.$$

Der Intensitätsverlauf ist in diesem Fall folgender: Die Kurve beginnt bei  $\Phi = -\bar{\Phi}$ , steigt bis  $\Phi = \Phi_2$  [nach (64)] auf  $G_{m0}$ , bleibt dann bis  $\Phi = \Phi_1$  [nach (63)] konstant und sinkt wieder in einer zur Anstiegskurve symmetrischen Kurve bis  $\Phi = \bar{\Phi}$  auf den Wert Null. Da wir den Höchstwert  $G_{m0}$ , bzw. den Bereich, in dem dieser Höchstwert gilt, nach (62) und (65) kennen, ist also nur mehr die Berechnung eines ansteigenden



Astes, etwa für die positiven Werte von  $\Phi$  ( $\Phi_1 \leq \Phi \leq \bar{\Phi}$ ), nötig. In nebenstehender Skizze (Fig. 13) ist die Lage der Punkte  $F$  und  $F'$  einerseits und  $F_1$  und  $F_2$  andererseits für  $\Phi = \Phi_1$  und  $\Phi = \bar{\Phi}$  schematisch veranschaulicht. Wir ersehen daraus, daß die Grenzen des Integrals (64) durch  $f_1 = f = \Phi D - w$  und  $f_2 = \bar{f}$  bestimmt sind, so daß wir

$$G_{\Phi_0} = \frac{\varrho}{w} \left[ (\bar{f} - \Phi D) \sqrt{w^2 - (\bar{f} - \Phi D)^2} + w^2 \arcsin \frac{\bar{f} - \Phi D}{w} + \frac{w^2 \pi}{2} \right] \quad (68)$$

erhalten. Mit Hilfe der Formeln (62), (65) und (68) kann nun die gesamte Intensitätsverteilung berechnet werden.

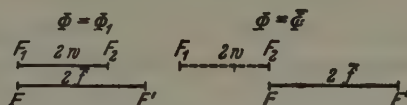


Fig. 13. Integrationsgrenzen zur Berechnung von  $G_0$  im Fall  $\bar{f} > w$ .

Der Flächeninhalt der Intensitätsverteilungskurve, der ja für die Gesamtintensität maßgebend ist, ist also bestimmt durch:

$$G_0 = 2R \int_{\Phi_1}^{\bar{\Phi}} G_{\Phi_0} d\Phi + B_m G_{m_0}. \quad (69)$$

Die Auswertung des Integrals ergibt nun:

$$\int_{\Phi_1}^{\bar{\Phi}} G_{\Phi_0} d\Phi = \frac{\varrho}{w} \left[ \frac{1}{2} [w^2 - (\bar{f} - \Phi D)^2]^{\frac{1}{2}} - w^2 [w^2 - (\bar{f} - \Phi D)^2]^{\frac{1}{2}} - w^2 (\bar{f} - \Phi D) \arcsin \frac{\bar{f} - \Phi D}{w} + \frac{w^2 \pi}{2} \Phi \right]_{\Phi_1}^{\bar{\Phi}} = \frac{\varrho w^2 \pi}{D}. \quad (70)$$

Durch Einsetzen in (69) erhalten wir schließlich:

$$G_0 = 2\bar{f} \frac{R}{D} \varrho w \pi. \quad (71)$$

Diese Formel können wir aber auch noch schreiben

$$G_0 = 2\bar{f} \frac{R}{D} G_{m_0}, \quad (72)$$

so daß, wenigstens vorläufig für  $\bar{f} \geq w$ , die Gesetzmäßigkeit dieselbe ist, wie für den Fall der vollständigen Absorption [Gl. (51)].

Wir stellen nun die entsprechenden Gleichungen für

$$2\bar{f} \leq 2w$$

auf. Wie wir aus den Skizzen der Figuren 14 und 15 ersehen können, müssen die Berechnungen für eine Hälfte der Intensitätsverteilungskurve in zwei Abteilungen (im folgenden mit I und II bezeichnet) er-

folgen. In Fig. 14 sind die Grenzen von  $\Phi$  beim Anstieg der Intensitätsverteilungskurve (Teil I) zu erkennen, nämlich  $\Phi_1 \leq \Phi \leq \bar{\Phi}$ , wobei  $\Phi_1 = \frac{w - \bar{f}}{D}$ . Ferner sind die Integrationsgrenzen in Gl. (64) durch  $f_1 = f = \Phi D - w$  und  $f_2 = \bar{f}$  gegeben. Für den weiteren Verlauf der Intensitätsverteilungskurve (Teil II) hingegen ist  $f_1 = -\bar{f}$  und  $f_2 = \bar{f}$

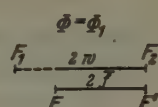
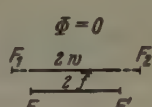
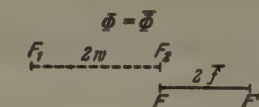
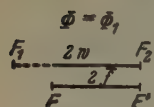


Fig. 14.

Fig. 15.

Fig. 14 und 15. Integrationsgrenzen zur Berechnung von  $G_0$  im Fall  $\bar{f} < w$ .

(Fig. 15) zu setzen. Die Grenzen für  $\Phi$  sind in diesem Teilbereich durch  $0 \leq \Phi \leq \Phi_1$  bestimmt, wobei wieder  $\Phi_1 = \frac{w - \bar{f}}{D}$  bedeutet.

Im ersten Teilbereich ( $\Phi_1 \leq \Phi \leq \bar{\Phi}$ ) gilt Gl. (68), also:

$$G_{\Phi 0 \text{ I}} = \frac{\rho}{w} \left[ (\bar{f} - \Phi D) \sqrt{w^2 - (\bar{f} - \Phi D)^2} + w^2 \arcsin \frac{\bar{f} - \Phi D}{w} + \frac{w^2 \pi}{2} \right].$$

Für den zweiten Teilbereich ( $0 \leq \Phi \leq \Phi_1$ ) hingegen ist

$$G_{\Phi 0 \text{ II}} = \frac{\rho}{w} \left[ (\bar{f} - \Phi D) \sqrt{w^2 - (\bar{f} - \Phi D)^2} + (\bar{f} + \Phi D) \sqrt{w^2 - (\bar{f} + \Phi D)^2} + w^2 \arcsin \frac{\bar{f} - \Phi D}{w} + w^2 \arcsin \frac{\bar{f} + \Phi D}{w} \right]. \quad (73)$$

Die Fläche der Intensitätsverteilungskurve erhält man durch Integration der beiden letzten Gleichungen innerhalb der jeweils angegebenen Grenzen aus:

$$G_0 = 2R \left[ \int_{\Phi_1}^{\bar{\Phi}} G_{\Phi 0 \text{ I}} d\Phi + \int_0^{\Phi_1} G_{\Phi 0 \text{ II}} d\Phi \right]. \quad (74)$$

Die Berechnung der beiden Integrale ergibt:

$$\int_{\Phi_1}^{\bar{\Phi}} G_{\Phi 0 \text{ I}} d\Phi = \frac{\rho}{w} \left[ -\frac{1}{3} [w^2 - (2\bar{f} - w)^2]^{\frac{3}{2}} + w^2 [w^2 - (2\bar{f} - w)^2]^{\frac{1}{2}} + w^2 (2\bar{f} - w) \arcsin \frac{2\bar{f} - w}{w} - \frac{w^2 \pi}{2} + \frac{w^2 \pi \bar{f}}{D} \right]$$

und

$$\int_0^{\Phi_1} G_{\Phi 0 \text{ II}} d\Phi = \frac{\rho}{w} \left[ \frac{1}{3} [w^2 - (2\bar{f} - w)^2]^{\frac{3}{2}} - w^2 [w^2 - (2\bar{f} - w)^2]^{\frac{1}{2}} - w^2 (2\bar{f} - w) \arcsin \frac{2\bar{f} - w}{w} + \frac{w^2 \pi}{2} \right].$$

Somit ist

$$G_0 = 2\bar{f} \frac{R}{D} \varrho w \pi.$$

Diese Gleichung ist aber identisch mit Gl. (71). Wir können also auch für den Fall der Absorption Null ganz allgemein sagen: Der geometrische Faktor der unter einem Winkel  $\vartheta$  gestreuten Gesamtintensität ist, unabhängig vom Größenverhältnis  $w$  zu  $\bar{f}$ , gleich dem Produkt aus der Spaltlänge  $2\bar{f}$ , dem Quotienten  $R/D$  und dem geometrischen Faktor des Intensitätshöchstwertes im Falle  $\bar{f} \geq w$ .

Aus Gl. (71) erkennt man ferner, daß die Gesamtintensität dem Stäbchenquerschnitt proportional ist. Zur Erzielung gleicher Linienintensität werden sich also die Belichtungszeiten zweier Aufnahmen desselben Stoffes bei gleichen Kamera- aber verschiedenen Probenabmessungen umgekehrt dem Quadrat der Stäbchenhalbmesser verhalten.

Damit wären alle zur Aufstellung von Intensitätsverteilungskurven nötigen Formeln abgeleitet. Wir wollen sie nun im nachfolgenden kurz zusammenstellen. Die Form der Intensitätsverteilungskurve ist wesentlich vom Größenverhältnis  $\bar{f}$  gegen  $w$  abhängig. Für  $\bar{f} > w$  steigt die Intensität vom Wert Null nach Gl. (68) bis zu einem Höchstwert, gegeben durch Gl. (62), an, behält dann innerhalb einer Breite  $B_m$  [Formel (65)] diesen Höchstwert bei und sinkt symmetrisch zur Anstiegskurve gegen Null ab. Falls dagegen  $\bar{f} \leq w$  ist, steigt die Intensität vorerst im

Bereich  $\frac{w-\bar{f}}{D} \leq \Phi \leq \frac{w+\bar{f}}{D}$  ebenfalls nach Gl. (68) an, erreicht dann nach einem weiteren Anstieg innerhalb der Grenzen  $0 \leq \Phi \leq \frac{w-\bar{f}}{D}$

nach Gl. (73) den Höchstwert [Formel (66)], um dann wieder in einer zur Anstiegskurve symmetrischen Kurve gegen Null abzusinken. Die Grenze für die Gültigkeit der beiden Formelgruppen ist durch die Bedingung (67) gegeben. Die Fläche der Intensitätsverteilungskurve ist, unabhängig vom Größenverhältnis  $\bar{f}$  zu  $w$ , nach Gl. (71) zu er-

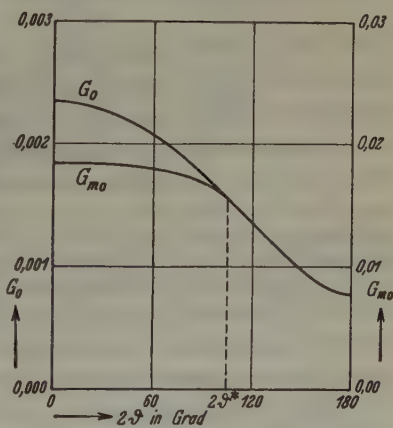


Fig. 16. Verlauf des geometrischen Faktors des Intensitätshöchstwertes  $G_{m0}$  und des geometrischen Faktors der Gesamtintensität  $G_0$  im gesamten Winkelbereich (besondere Zahlenangaben)

Wie im vorigen Abschnitt so soll auch hier abschließend der Verlauf des geometrischen Faktors innerhalb einer Debye-Scherrer-Aufnahme an einem einfachen Zahlenbeispiel untersucht werden. Wir wählen die gleichen Angaben, nämlich:

$$D = 5 \text{ cm}, \quad R = 2,5 \text{ cm}, \quad 2\bar{f} = 0,2 \text{ cm}, \quad 2\varrho = 0,1 \text{ cm}$$

und berechnen zunächst den geometrischen Faktor des Intensitätshöchstwertes und der Gesamtintensität. Als Lösung der Gl. (67) finden wir  $2\theta^* = 104,5^\circ$ . Für alle Winkel  $\theta < \theta^*$  ist also  $\bar{f} < w$ , für alle übrigen Winkel hingegen  $\bar{f} > w$ . In Fig. 16 sind beide Kurven (für den Höchstwert und die Gesamtintensität) graphisch dargestellt. Man erkennt daraus, daß sowohl der geometrische Faktor des Intensitäts-

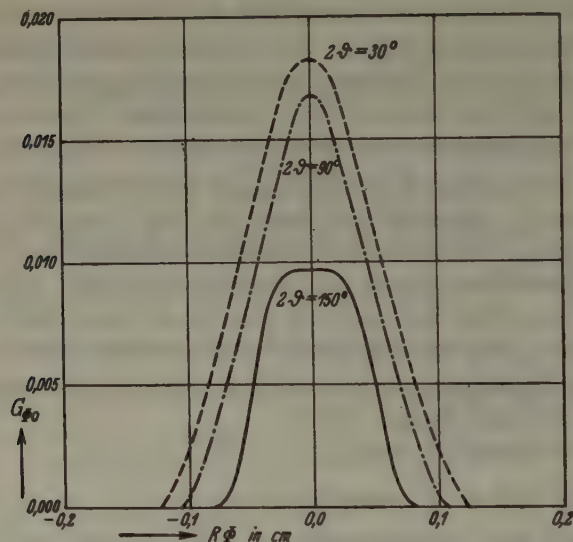


Fig. 17. Beispiele von Intensitätsverteilungskurven für eine Probe der Absorption Null.

höchstwertes als auch der Faktor der Gesamtintensität mit steigendem Winkel  $\theta$  abnimmt. Die prozentuale Abnahme ist bis  $2\theta = 104,5^\circ$  für den Intensitätshöchstwert geringer als für die Gesamtintensität.

Beispiele von Intensitätsverteilungskurven sind wieder für  $2\theta = 30^\circ$ ,  $2\theta = 90^\circ$  und  $2\theta = 150^\circ$  in Fig. 17 dargestellt. Gemäß der Lösung der Gl. (67) ist für  $2\theta = 30^\circ$  und  $2\theta = 90^\circ$   $\bar{f} < w$  und für  $2\theta = 150^\circ$   $\bar{f} > w$ , woraus wir ersehen können, daß in einer Aufnahme leicht beide Typen von Intensitätsverteilungskurven vorkommen können.

## V. Berechnung des geometrischen Faktors für den allgemeinen Fall einer beliebigen Absorption (Absorptionskoeffizient $\tau$ ).

Im Abschnitt III dieser Abhandlung sahen wir, daß im Fall der vollständigen Absorption sowohl der geometrische Faktor des Intensitäts-



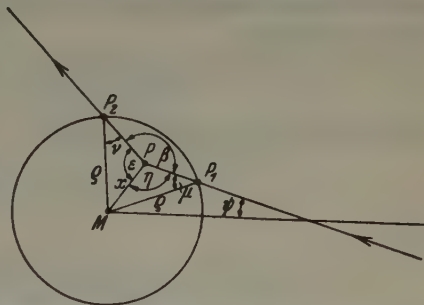
höchstwertes einer Linie als auch der Faktor für die Gesamtintensität mit steigendem Winkel  $\vartheta$  zunimmt. Aus den Berechnungen für den Grenzfall der Absorption Null hingegen erkannten wir aus Abschnitt IV die Abnahme der entsprechenden Größen mit steigendem Winkel  $\vartheta$ . Daraus folgt, daß die Neigung der Kurven, die die Abhängigkeit der geometrischen Faktoren des Intensitätshöchstwertes und der Gesamtintensität vom Beugungswinkel darstellen, in hohem Maße von der Absorption der Strahlung in der Probe abhängig ist. Ebenso ist auch, wie man durch Vergleich der Figuren 9 und 17 ersieht, die Höhe des Absorptionskoeffizienten auf die Form der Intensitätsverteilungskurve von wesentlichem Einfluß.

Bei der Berechnung des geometrischen Faktors im Fall der Absorption Null war die Kenntnis der Länge des Weges, den ein Strahl im Debye-Scherrer-Stäbchen zurücklegen muß, nicht nötig. Will man aber die Überlegungen für eine beliebige vorgegebene Absorption durchführen, so wird die Schwächung des Strahles von der Summe der Wege ab-

hängig sein, die der Primärstrahl und der gebeugte Strahl in der Probe zurücklegt. Dieser Weg, der durchlaufen werden muß, damit eine in der Tiefe liegende Netzebene zur Beugung gelangt, kann naturgemäß verschieden groß sein und wird zwischen  $0 \leq s \leq 4\rho$  schwanken.

Um die Absorption explizit zu berücksichtigen, müssen wir folgende Überlegung anstellen. Ein beliebiger Punkt  $P$  (Fig. 18) im Innern des Stäbchenquerschnittes werde von einer Strahlung getroffen, deren Intensität vom Punkt  $P_1$  bis zum Punkt  $P$  bereits um den Faktor  $e^{-\tau_{s_1}}$  abgenommen hat, wenn  $s_1$  der Weg ist, den der Primärstrahl bis zum beugenden Punkt im Stäbchen zurückgelegt hat. In  $P$  werde der Strahl unter einem Winkel  $\vartheta$  gebeugt und habe bis zum Verlassen des Stäbchens den Weg  $s_2$  zurückzulegen, so daß er von  $P$  bis  $P_2$  nochmals und zwar um den Faktor  $e^{-\tau_{s_2}}$  geschwächt werde. Der gesamte Intensitätsverlust des Primärstrahles beträgt also  $e^{-\tau(s_1+s_2)} = e^{-\tau s}$ , wenn  $s = s_1 + s_2$  gesetzt wird. Der geometrische Faktor für die Intensität in einem bestimmten Punkt einer Debye-Scherrer-Linie ist dann:

$$G_{\Phi \tau} = \chi \iint e^{-\tau \Phi} d\psi d\tau, \quad (75)$$



**Fig. 18. Zur Berechnung des im Stäbchenquerschnitt zurückgelegten Weges.**

wobei die Integration über alle bei bestimmten Kamera- und Probenabmessungen möglichen  $\psi$  und  $f$  zu erstrecken ist. Durch nochmalige Integration über  $\Phi$  erhält man schließlich den geometrischen Faktor der gesamten in eine Richtung  $\vartheta$  gestreuten Intensität

$$G_{\vartheta} = \chi \iiint e^{-\tau s} d\psi df d\Phi. \quad (76)$$

In beiden Gleichungen ist  $\chi$  ein Faktor, der nur von den Kameraabmessungen und dem Beugungswinkel abhängt.

Zunächst stellen wir eine allgemeine Formel für den gesamten im Stäbchenquerschnitt zurückgelegten Weg auf und führen zu den gewohnten Winkelbezeichnungen  $\varepsilon$ ,  $\eta$  und  $\psi$  noch die Winkel  $\mu$  und  $\nu$  ein. Wir finden aus Fig. 18:

$$s = \varrho \left[ \frac{\sin(\eta + \mu)}{\sin \eta} + \frac{\sin(\varepsilon + \nu)}{\sin \varepsilon} \right]. \quad (77)$$

Nennen wir den Abstand  $MP$  wieder  $x$ , dann ist

$$\sin \eta = \frac{1}{x} (D\psi - f)$$

und

$$\sin \varepsilon = \frac{R}{x} (\Phi - \psi),$$

woraus

$$\sin \mu = \frac{x}{\varrho} \sin \eta = \frac{1}{\varrho} (D\psi - f) \quad (78)$$

und

$$\sin \nu = \frac{x}{\varrho} \sin \varepsilon = \frac{R}{\varrho} (\Phi - \psi) \quad (79)$$

folgt. Unter Berücksichtigung der Gl. (54) erhalten wir schließlich aus (77):

$$s = \sqrt{\varrho^2 - (D\psi - f)^2} + \sqrt{\varrho^2 - R^2 (\Phi - \psi)^2} - \frac{1 - \cos 2\vartheta}{\sin 2\vartheta} [(D\psi - f) + R(\Phi - \psi)]. \quad (80)$$

Wir sehen also, daß das Integral  $\int e^{-\tau s}$  nicht in geschlossener Form dargestellt werden kann. Daher bleibt zur Aufstellung von Intensitätsverteilungskurven nur mehr der Weg der graphischen Integration übrig.

Für diese Berechnungen sind noch einige Formeln wichtig, die nun abgeleitet werden sollen. Aus Fig. 11 hatten wir gesehen, daß der geometrische Ort der Punkte, an denen alle von einem Punkt  $F$  des Spaltes ausgehenden Strahlen unter einem Winkel  $\vartheta$  nach  $A$  gebeugt werden können, durch die Strecke  $P_1 P_2$  gegeben ist. Jedem Punkt dieser Strecke entspricht nun ein bestimmter Wert für  $\psi$ . Die Grenzen von  $\psi$  sind durch

die Punkte  $P_1$  und  $P_2$  gegeben, für die  $x = \varrho$  gilt. Setzen wir nun in Gl. (55)  $x = \varrho$ , dann erhalten wir für  $\psi$  die quadratische Gleichung

$$\left. \begin{aligned} A\psi^2 - 2B\psi + C &= 0, \\ \text{worin} \quad A &= R^2 + 2RD \cos 2\vartheta + D^2 \\ B &= f(D + R \cos 2\vartheta) + R\Phi(R + D \cos 2\vartheta) \\ C &= f^2 + 2Rf\Phi \cos 2\vartheta + R^2\Phi^2 - \varrho^2 \sin^2 2\vartheta. \end{aligned} \right\} \quad (81)$$

Die Wurzeln dieser Gleichung sind die gesuchten Werte von  $\psi$ . Wir bilden ferner  $\Delta\psi = \psi_1 - \psi_2$  und erhalten

$$\Delta\psi = \frac{2\varrho^2 \sin 2\vartheta}{w^2 R} \sqrt{w^2 - (\Phi D - f)^2}. \quad (82)$$

Im vorigen Abschnitt errechneten wir den Abstand  $P_1 P_2$  [(Gl. 60)] zu

$$a = \frac{2\varrho}{w} \sqrt{w^2 - (\Phi D - f)^2}.$$

Der Umrechnungsfaktor  $\chi$  zwischen  $a$  und  $\Delta\psi$  lautet daher:

$$\chi = \frac{w R}{\varrho \sin 2\vartheta}. \quad (83)$$

Die Größe des Weges  $s$  hängt für einen bestimmten Wert von  $\Phi$  von der Wahl des Winkels  $\psi$  und des Abstandes  $f$  des Punktes  $F$  von der Spaltmitte ab. Wir fragen nun nach dem Bereich von  $f$ , in dem (jeweils für  $\psi_1$ )  $s = 0$  ist. Diesen Bereich der Nullwerte von  $s$  findet man aber sofort nach Gl. (23) (Abschnitt III), die nach Einsetzen der Bezeichnung  $w$  die Gestalt

$$\Delta f = w - \varrho - \frac{\varrho D}{R} \cos 2\vartheta \quad (84)$$

annimmt.

Welcher Weg wird nun bei der Aufstellung von Intensitätsverteilungskurven für eine Debye-Scherrer-Aufnahme einer Probe mit einem bekannten Absorptionskoeffizienten  $\tau$  einzuschlagen sein?

Wir halten  $\vartheta$  konstant und führen vorerst die Berechnungen für einen willkürlich gewählten Wert von  $\Phi$  ( $-\Phi < \Phi < +\Phi$ ) durch, ohne die durch die Spalllänge bedingte Einschränkung vorläufig zu berücksichtigen. Für eine Reihe von  $f$ -Werten innerhalb  $f_1 - f_2 = 2w$  berechnen wir nun nach (80) die Abhängigkeit des Weges  $s$  von  $\psi$ , wobei die Werte von  $\psi$  naturgemäß innerhalb der durch die Gl. (81) errechneten Grenzen liegen müssen. Mit Hilfe dieser  $f$ -Werte errechnet man nun  $e^{-\tau s}$  in Abhängigkeit von  $\psi$ . Wir erhalten so eine Reihe von Kurven, die wir kurz  $\psi$ -Kurven nennen wollen. Nun können wir das erste Integral  $\int e^{-\tau s} d\psi$  durch Planimetrieren dieser  $\psi$ -Kurven lösen.

Multiplizieren wir dann diese Flächeninhalte mit dem Umrechnungsfaktor  $\chi$  nach (83), so erhalten wir  $G_{\phi f \tau}$ .

Die Werte  $G_{\phi f \tau}$  stellen wir nun in Abhängigkeit von  $f$  graphisch dar und nennen diese Kurven im folgenden  $f$ -Kurven. Solche Kurven müßten wir nun für mehrere Werte von  $\Phi$  ( $-\bar{\Phi} \leq \Phi \leq +\bar{\Phi}$ ) aufstellen. Die Kurven werden sich aber nur dadurch voneinander unterscheiden, daß ihr Anfangspunkt von  $\Phi$  zu  $\Phi$  verschieden ist. Wir müssen also nur jeweils den Anfangspunkt der  $f$ -Kurven für jeden Wert von  $\Phi$  bestimmen.

Ist nämlich für einen Wert  $\Phi'$  der Beginn der  $f$ -Kurve mit  $f'$  festgelegt, dann gilt  $f' = \Phi' D - w$ . Für einen andern Wert von  $\Phi$ , etwa  $\Phi''$ , sei der Anfangspunkt der  $f$ -Kurve durch  $f''$  gegeben, woraus  $f'' = \Phi'' D - w$  folgt. Wir erhalten somit  $f' - f'' = D (\Phi' - \Phi'')$ . Haben wir also für einen beliebigen Wert  $\Phi'$  die  $f$ -Kurve errechnet, dann finden wir die entsprechende  $f$ -Kurve für  $\Phi''$  einfach durch Verschieben des Koordinatenanfangspunktes auf der  $f$ -Achse um den Betrag  $D (\Phi' - \Phi'')$ . Für einen bestimmten Beugungswinkel können also jeweils aus einer einzigen, für einen beliebigen Wert von  $\Phi$  errechneten  $f$ -Kurve alle andern  $f$ -Kurven abgeleitet werden.

Nun erst berücksichtigen wir die Grenzen von  $f$ , gegeben durch die Spaltlänge ( $-\bar{f} \leq f \leq +\bar{f}$ ). Für die Intensität in einem Punkt einer Debye-Scherrer-Linie ist ja nur der Teil der zugehörigen  $f$ -Kurve maßgebend, der zwischen den Abszissen  $-\bar{f}$  und  $+\bar{f}$  liegt. Bestimmen wir, wieder durch Planimetrieren, die Fläche dieses Teiles der  $f$ -Kurve, dann haben wir das Integral (75) gelöst und erhalten somit  $G_{\phi \tau}$ .

Trägt man nun  $R\Phi$  auf der Abszisse und  $G_{\phi \tau}$  auf der Ordinate eines rechtwinkligen Koordinatensystems auf, dann erhält man die graphische Darstellung der Intensitätsverteilungskurve für eine unter einem bestimmten Winkel  $\vartheta$  gebeugte Interferenzlinie. Der Flächeninhalt dieser Kurve [graphische Lösung des Integrals (76)] ergibt schließlich den geometrischen Faktor  $G_{\tau}$ , der in die Richtung  $\vartheta$  gestreuten Gesamtintensität.

Wir wollen nun an einem Zahlenbeispiel die Änderung der Form der Intensitätsverteilungskurve mit der Höhe des Absorptionskoeffizienten verfolgen, wählen wie früher

$$\begin{aligned} D &= 5 \text{ cm}, & 2\bar{f} &= 0,2 \text{ cm}, \\ R &= 2,5 \text{ cm}, & 2\varrho &= 0,4 \text{ cm} \end{aligned}$$

und führen die Berechnungen nur für einen Beugungswinkel und zwar  $2\vartheta = 30^\circ$ , dagegen für eine Reihe von Absorptionskoeffizienten  $\tau = 5$ ,  $\tau = 10$ ,  $\tau = 25$ ,  $\tau = 50$  und  $\tau = 100$  durch. Zum Vergleich seien auch noch die entsprechenden Kurven für  $\tau = 0$  (nach Abschnitt IV) mitberücksichtigt. Da, wie wir früher gesehen haben,



die Wahl von  $\Phi$  für die Aufstellung der  $f$ -Kurven gleichgültig ist, setzen wir  $\Phi = 0$ .

Zunächst finden wir nach Gl. (59)  $2\omega = 0,29094$  und daher für die Nullwerte von  $G_{\phi f}$   $f_1 = 0,14547$  und  $f_2 = -0,14547$ . Mit Hilfe von (81) errechnen wir dann für mehrere Werte von  $f$  ( $f_2 < f < f_1$ ) die zugehörigen Grenzen von  $\psi$ ,  $\psi_1$  und  $\psi_2$ , deren Abhängigkeit von  $f$  in Fig. 19 veranschaulicht ist.  $\psi_1$  und  $\psi_2$ , sowie einige Zwischenwerte werden hierauf in Gl. (80) eingeführt und somit der jeweils im Stäbchenquerschnitt zurückgelegte Weg  $s$  ermittelt. In Fig. 20 sind die den Grenzwerten  $\psi_1$  und  $\psi_2$  zugehörigen Werte von  $s$  in Abhängigkeit von  $f$  dargestellt. Man erkennt aus dieser Abbildung auch den Bereich der Nullwerte von  $s$ , der nach Gl. (84) zu  $\Delta f = 0,00887$  errechnet werden kann.

Wir bilden nun  $e^{-\tau s}$ , indem wir  $\tau$  der Reihe nach 0, 5, 10, 25, 50 und 100 setzen und zeichnen mit diesen Zahlenwerten die  $\psi$ -Kurven. Einige dieser  $\psi$ -Kurven sind in Fig. 21 wiedergegeben; die zugehörigen Werte von  $f$  und  $\tau$  sind bei jeder Kurve vermerkt. Alle  $\psi$ -Kurven werden nun planimetriert und das Ergebnis mit dem Umrechnungsfaktor  $\chi$  nach

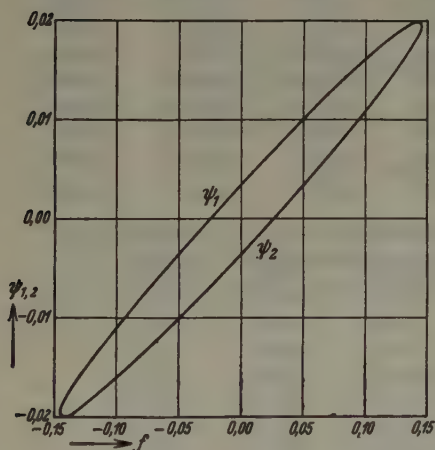


Fig. 19. Grenzen von  $\psi$  nach Gl. (81) in Abhängigkeit von  $f$  ( $2\theta = 30^\circ$ ,  $\Phi = 0$ ).

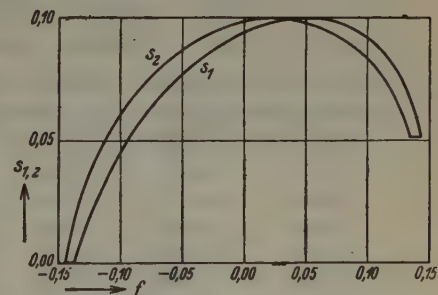


Fig. 20. Abhängigkeit des den Grenzen von  $\psi$  zugehörigen Weges von  $f$  ( $2\theta = 30^\circ$ ,  $\Phi = 0$ ).

(83) multipliziert. Wir erhalten dann die in umstehender Zahlentafel II zusammengestellten Werte.

Fig. 22 zeigt dieses Ergebnis graphisch. Wir sehen aus den Kurven vor allem, daß sich die Höchstwerte von  $G_{\phi f}$  mit zunehmendem Absorptionskoeffizienten gegen die kleineren Werte von  $f$  hin verschieben. Außerdem erkennt man bei den Kurven für  $\tau = 25$  und  $\tau = 50$ , ebenso wie aus Zahlentafel II für  $\tau = 100$ , am andern Ende des Kurvenzuges einen schwächeren zweiten Höchstwert. Die zweite Erhebung der  $f$ -Kurven wird bei kleineren Beugungswinkeln immer deutlicher und erreicht schließlich bei  $\theta = 0^\circ$  dieselbe Höhe wie das Hauptmaximum. Bei größeren Beugungswinkeln hingegen verschwindet diese zweite Erhebung in den  $f$ -Kurven vollständig.

Um  $G_{\phi \tau}$  zu erhalten, müssen wir nach dem oben beschriebenen Verfahren den bei jedem Wert von  $\Phi$  möglichen Bereich ausschneiden und seinen Flächeninhalt durch Planimetrieren ermitteln. Diese Werte sind für  $\tau = 0, 5, 10, 25$  und  $50$  aus

## Zahlentafel II.

$f$	$G_{\phi f \tau}$ für					
	$\tau = 0$	$\tau = 5$	$\tau = 10$	$\tau = 25$	$\tau = 50$	$\tau = 100$
-0,1455	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
-0,14	0,02716	0,02572	0,02441	0,02092	0,01603	0,01004
-0,13	0,04488	0,03953	0,03455	0,02393	0,01279	0,00403
-0,12	0,05653	0,04687	0,03870	0,02226	0,00887	0,00147
-0,11	0,06545	0,05184	0,04073	0,02007	0,00628	0,00065
-0,10	0,07263	0,05491	0,04162	0,01794	0,00454	0,00033
-0,08	0,08333	0,05884	0,04158	0,01450	0,00259	0,00008
-0,05	0,09393	0,06153	0,04037	0,01080	0,00124	0,00003
0,00	0,10000	0,60101	0,03717	0,00818	0,00070	0,00000
0,05	0,09393	0,05630	0,03384	0,00735	0,00058	0,00000
0,08	0,08333	0,05103	0,03157	0,00735	0,00064	0,00000
0,10	0,07263	0,04594	0,02920	0,00742	0,00077	0,00000
0,11	0,06545	0,04248	0,02764	0,00754	0,00084	0,00001
0,12	0,05653	0,03797	0,02533	0,00764	0,00106	0,00002
0,13	0,04488	0,03142	0,02160	0,00748	0,00131	0,00004
0,14	0,02716	0,02009	0,01484	0,00602	0,00135	0,00007
0,1455	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000

Zahlentafel III zu ersehen, während in Zahlentafel IV die zur Aufstellung der Intensitätsverteilungskurve für  $\tau = 100$  nötigen Zahlenangaben enthalten sind.

Die graphische Darstellung des in Zahlentafel III enthaltenen Ergebnisses

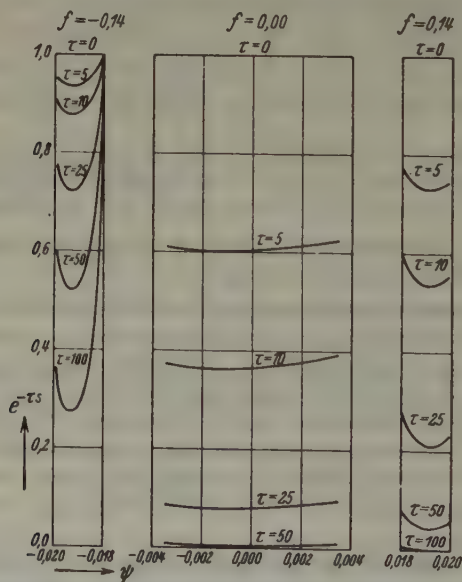


Fig. 21. Beispiele für  $\psi$ -Kurven ( $2\theta = 30^\circ, \Phi = 0$ ).

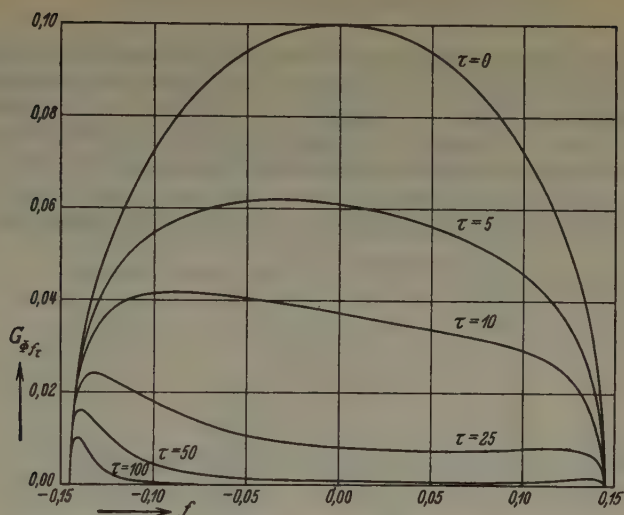


Fig. 22. Beispiele für  $f$ -Kurven ( $2\theta = 30^\circ$ ,  $\Phi = 0$ ).

Zahlentafel III.

$\Phi$	$G_{\Phi \tau}$ für				
	$\tau = 0$	$\tau = 5$	$\tau = 10$	$\tau = 25$	$\tau = 50$
-0,0491	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
-0,04	0,00228	0,00159	0,00105	0,00034	0,00004
-0,03	0,00652	0,00419	0,00265	0,00067	0,00007
-0,02	0,01142	0,00714	0,00447	0,00106	0,00010
-0,01	0,01632	0,01023	0,00636	0,00147	0,00016
0,00	0,01827	0,01161	0,00736	0,00195	0,00027
0,01	0,01632	0,01095	0,00736	0,00245	0,00067
0,02	0,01142	0,00800	0,00567	0,00212	0,00064
0,03	0,00652	0,00492	0,00365	0,00166	0,00058
0,04	0,00228	0,00190	0,00160	0,00095	0,00045
0,0491	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000

Zahlentafel IV.

$\Phi$	$G_{\Phi \tau}$ ( $\tau = 100$ )	$\Phi$	$G_{\Phi \tau}$ ( $\tau = 100$ )
-0,006	0,000000	0,034	0,000168 <sub>5</sub>
-0,004	0,000001	0,036	0,000168
-0,002	0,000002	0,038	0,000167
0,000	0,000004	0,040	0,000165
0,002	0,000008	0,042	0,000160
0,004	0,000018	0,044	0,000151
0,006	0,000041	0,046	0,000128
0,008	0,000115	0,048	0,000051
0,0091	0,000169	0,0491	0,000000
bis 0,032			

zeigt Fig. 23, aus der wir die Änderung der Gestalt der Intensitätsverteilungskurve sehr deutlich erkennen können. Die Lage des Intensitätshöchstwertes verschiebt sich mit zunehmender Höhe der Absorption von der Stelle der Linienmitte gegen die größeren Winkel  $\theta$ . Ferner ist beim Anstieg auf der rechten Seite der Kurven zwischen  $\tau = 10$  und  $\tau = 25$  eine Umkehr der Krümmung zu bemerken. Die Form der Intensitätsverteilungskurve nähert sich dabei immer mehr der in Abschnitt III dieser Abhandlung für denselben Beugungswinkel errechneten Kurve

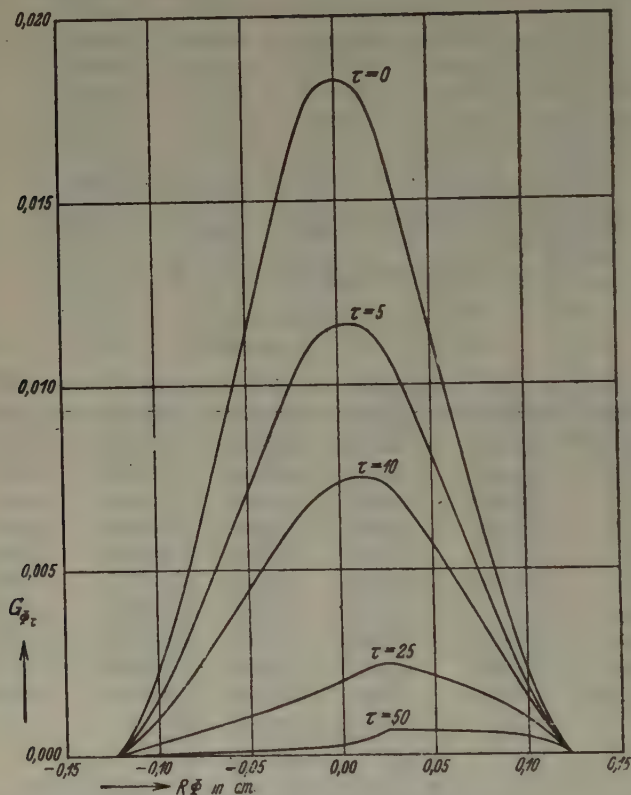


Fig. 23. Änderung der Gestalt der Intensitätsverteilungskurve mit der Höhe des Absorptionskoeffizienten ( $2\theta = 30^\circ$ ).

für vollständige Absorption (Fig. 9). Noch deutlicher ist dies aus der in größerem Maßstab gezeichneten Intensitätsverteilungskurve für  $\tau = 100$  (Fig. 24) zu erkennen. In dieser Kurve ist in gleicher Höhe zum direkten Vergleich die entsprechende schon in Fig. 9 dargestellte Kurve für vollständige Absorption gestrichelt eingezeichnet. Wir sehen, daß für  $\tau = 100$  die Breite des Bandes des Intensitätshöchstwertes gegenüber der entsprechenden Kurve für vollständige Absorption zwar um etwa ein Drittel kleiner ist, daß aber der Intensitätsabfall gegen die großen Winkel  $\theta$  schon sehr jäh erfolgt. Gegen die kleinen Beugungswinkel ist nach stärkerem Ab-



sinken ein Verflachen der Kurve zu erkennen; die Linie ist also im Vergleich zur entsprechenden Linie für vollständige Absorption in dieser Richtung noch deutlich verbreitert.

Aus der Fläche der Intensitätsverteilungskurve erhalten wir schließlich den geometrischen Faktor der Gesamtintensität  $G_\tau$ , der in Abhängigkeit vom Absorp-

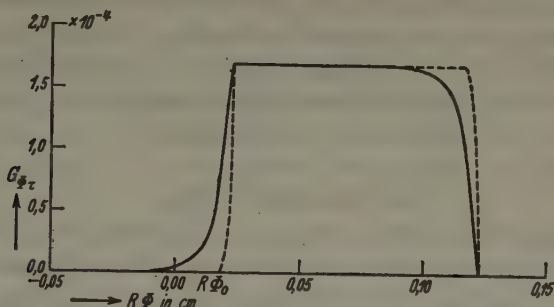


Fig. 24. Intensitätsverteilungskurve ( $2\theta = 30^\circ$ ) für  $\tau = 100$  im Vergleich zur entsprechenden Kurve für vollständige Absorption (gestrichelte Kurve).

tionskoeffizienten aus Fig. 25 zu erkennen ist. Die Kurve beginnt beim Punkt  $G_0$  auf der Ordinatenachse und nähert sich mit steigendem  $\tau$  asymptotisch dem Wert Null.

Das bedeutet aber keineswegs, daß die Intensität von Debye-Scherrer-Linien mit steigender Absorption der Probe immer geringer wird, um schließlich für den gedachten Grenzfall einer vollständigen Absorption den Wert Null zu erreichen. Der Streukoeffizient ist für langwellige Strahlung bekanntlich der Ordnungszahl und der Dichte des untersuchten Stoffes proportional. Außerdem ist die Größe des Atomformfaktors von der Ordnungszahl abhängig. Nimmt also der geometrische Faktor ab, dann steigt die Größe des Produktes der physikalischen Faktoren, so daß immer ein Ausgleich gewährleistet ist.

Wenn auch diese Berechnung von Intensitätsverteilungskurven sehr umständlich und zeitraubend ist, so stellt der beschriebene Vorgang doch den einzigen Weg dar, um überhaupt zu einer exakten Darstellung der Intensitätsverteilung in Debye-Scherrer-Linien

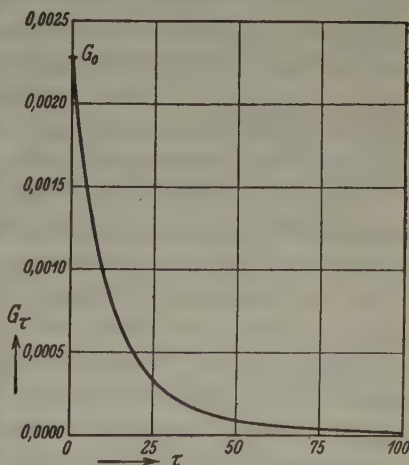


Fig. 25. Verlauf des geometrischen Faktors der Gesamtintensität in Abhängigkeit von der Höhe des Absorptionskoeffizienten ( $2\theta = 30^\circ$ ).

unter Berücksichtigung der Absorption zu gelangen. Zweck weiterer Untersuchungen wird es sein, empirische Formeln für die in Betracht kommenden Größen aufzustellen. Ob dies gelingt, insbesondere ob es möglich ist, wenigstens für die langwierige Berechnung der  $f$ -Kurven empirische Gleichungen zu finden, kann noch nicht mit Sicherheit bejaht werden. Zwar sind bereits Ansätze vorhanden, die  $f$ -Kurven durch eine Näherungsformel von der Gestalt  $G_{\phi f\tau} = G_{\phi f0} F(\tau, \varrho, R/D)$  zu beschreiben. Die endgültige Klärung dieser Frage soll zu gegebener Zeit Gegenstand einer weiteren Veröffentlichung sein.

## VI. Zusammenfassung.

Vorliegende Abhandlung verfolgte den Zweck, den Einfluß der geometrischen Abbildungsverhältnisse und der Absorption der Strahlung auf die Intensität von Debye-Scherrer-Linien klarzulegen. Diesem Einfluß wird durch Einführung des geometrischen Faktors  $G$  in die Intensitätsgleichung Rechnung getragen.

Einleitend werden zunächst die Voraussetzungen angegeben, unter denen die durchgeführten Berechnungen Gültigkeit besitzen. Die wichtigste dieser Voraussetzungen ist die Ausschaltung aller primären und gebeugten Strahlen, die außerhalb einer durch den Zentralstrahl senkrecht auf die Achse des Debye-Scherrer-Stäbchens stehenden Ebene verlaufen. Diese Forderung kann versuchstechnisch durch eine schmale horizontale Spaltblende verwirklicht werden. Für diese Anordnung werden anschließend einige, einer früheren Arbeit des Verfassers entnommene Formeln, u. a. für die Lage der Linienbegrenzungen und die Linienbreite im Fall einer sehr hohen und einer sehr niedrigen Absorption, kurz zusammengestellt.

Nach diesen Einführungen wird die Berechnung des geometrischen Faktors für den weitaus wichtigsten Fall einer sehr hohen Absorption durchgeführt. Formeln werden abgeleitet, die für jeden Beugungswinkel die Intensitätsverteilung in Debye-Scherrer-Linien zu errechnen gestatten. Die Form der Intensitätsverteilungskurve ist unter Einhaltung gewisser, versuchstechnisch immer erfüllbarer Einschränkungen für den Stäbchendurchmesser gegeben durch einen ansteigenden Ast, einen Bereich konstanter Intensität, und einen absinkenden Ast. Der ansteigende und der absinkende Ast sind durch Drehung um  $180^\circ$  und Spiegelung zur Deckung zu bringen. Besonders einfache Beziehungen ergeben sich für den geometrischen Faktor des Intensitätshöchstwertes und der Gesamtintensität, welche beide in erster Näherung dem Beugungswinkel direkt proportional gesetzt werden können.

Die Intensitätsverteilungskurve für den Fall der Absorption Null, die ebenfalls explizit zu errechnen ist, kann zweierlei Gestalt haben. Entweder steigt die Intensität bis zu einem Höchstwert an, um dann sofort nach Erreichen dieses Höchstwertes wieder abzusinken, oder es liegt zwischen dem ansteigenden und absinkenden Ast ein Bereich konstanter Intensität; in beiden Fällen ist die Kurve bezüglich der Linienmitte symmetrisch. Aus den abgeleiteten Formeln für den geometrischen Faktor des Intensitätshöchstwertes und der Gesamtintensität ist zu erkennen, daß die durch die geometrischen Abbildungsverhältnisse bedingte Intensität mit zunehmendem Beugungswinkel abnimmt.

Sowohl im Fall der vollständigen Absorption wie auch im Fall der Absorption Null wurde, falls der zufolge des Stäbchenquerschnittes mögliche Intensitätshöchstwert erreicht werden kann, zwischen dem geometrischen Faktor des Intensitätshöchstwertes und dem Faktor der Gesamtintensität dieselbe einfache Beziehung gefunden.

Die Gleichungen für den geometrischen Faktor der Gesamtintensität lassen ferner erkennen, daß die Linienintensität im Fall der vollständigen Absorption der ersten Potenz und im Fall der Absorption Null der zweiten Potenz des Stäbchenhalbmessers proportional ist.

Eine explizite Darstellung des Intensitätsverlaufes im allgemeinen Fall unter Berücksichtigung der Größe des Absorptionskoeffizienten ist nicht möglich, da die entsprechenden Integrale nicht in geschlossener Form auswertbar sind. Wohl aber kann die Intensitätsverteilungskurve durch eine schrittweise Integration auf graphischem Wege erhalten werden.

Somit können für jeden in der Praxis vorkommenden Fall, wie auch an Zahlenbeispielen gezeigt wurde, mit Hilfe der hier abgeleiteten Formeln sämtliche durch die Geometrie des Strahlenganges und die Absorption der Strahlung in der Probe bedingten Einflüsse erfaßt und in Rechnung gesetzt werden.

Herrn Priv.-Doz. Dr. F. Regler danke ich für seine wertvollen Anregungen und die Förderung der Arbeit.

Eingegangen: 10. Februar 1939.

---

# Weitere Studien über Kristallisationselektrizität<sup>1)</sup>.

Von Armin Tschermak-Seysenegg, Prag.

Aus dem physiologischen Institut der Deutschen Universität in Prag.

## I. Das Problem der Kristallisationselektrizität.

Eine erste Reihe von umfangreichen eigenen Beobachtungen, über welche ich vor sieben Jahren in dieser Zeitschrift berichten konnte<sup>2)</sup>, hat zu dem Ergebnis geführt, daß bei relativ raschem Auskristallisieren geeigneter Lösungen elektrische Erscheinungen auftreten. Diese Beobachtung stellte, wie heute mit Bestimmtheit gesagt werden darf, einen durchaus neuen Befund dar. Geeignete Lösungen bilden übersättigte Schmelzen, wie sie besonders leicht aus Natriumazetattrihydrat in einer Dichte von 1,18—1,2 zu gewinnen sind: in solchen schreitet das Auskristallisieren, wie es auf einen formspezifischen Keim hin — also von Natriumazetattrihydrat selbst, nicht aber von niedrigeren Hydratstufen — in einer angenähert gleichmäßigen Front erfolgt, mit einer Geschwindigkeit von 0,65—1,4 mm bei Zimmertemperatur vor. Die elektrischen Erscheinungen wurden zumeist in Form von Strömen photographisch registriert, welche — bei Verbindung von zwei in ein lösungsgefülltes Glasröhrchen eingetauchten Platindrähten — an einem Saitengalvanometer merklich wurden, sobald die durch Schattenwerfen mitregistrierte Erstarrungsfront zunächst die erste Elektrode, bald (10—17'' später) nachher die zweite Elektrode berührte. So wurde das eine Mal das relative Verhalten der vom Kristallisationsprozeß erreichten ersten Elektrode mit dem der noch in der freien Lösung befindlichen zweiten Elektrode verglichen, während das zweite Mal der bereits von Kristallmagma umschlossenen ersten Elektrode die eben erst berührte Elektrode gegenüberstand. Es wurden somit zwei Stromphasen erhalten, von

1) Dem Andenken meines Vaters, des Mineralogen Gustav von Tschermak-Seysenegg, gewidmet.

2) A. Tschermak-Seysenegg, Studien über elektrische Erscheinungen beim Kristallisieren. Zeitschr. Kristallogr. 79 (1931) 465—494; vgl. ferner Derselbe, Elektrische Erscheinungen beim Kristallisieren. Forsch. u. Fortschr. 7 (1931) 254; Kristallisations- und Bioaktionsströme. Verh. d. D. Physiol. Ges. Bonn 1931 in Ber. d. ges. Physiol. 61 (1934) 379, (ausführlich) Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol. 228 (1931) 225—233; Über Kristallanalogien zu den Begriffen der Immunität, Infektion und Erregungsleitung. Med. Klinik 28 (1932) 287—289; Über den Begriff der Spezifität, der Immunität und Infektiosität an Kristallschmelzen. Schweiz. Med. Wochenschr. 65 (1935) 555.



denen die eine der anderen scheinbar entgegengerichtet ist, die aber tatsächlich beide einer relativen Positivität oder Negativität der frisch-berührten Ableitungsstelle im Gegensatze zu der noch unberührten oder schon zuvor berührten Stelle entsprechen. Mittels des Saitengalvanometers wurde die Stärke beider Phasen von Kristallisationsströmen als etwa von gleicher Größenordnung (die zweite im allgemeinen etwas geringer) und zwar zu etwa  $1,0-2,0 \cdot 10^{-7}$  Amp. bestimmt. Da Berührung der Elektroden durch die freie Lösung an sich (beim Anfüllen des Röhrchens), ebenso Bewegung oder Erwärmung oder Konzentrationsänderungen an der einen Elektrode andersgeartete elektrische Erscheinungen ergeben, sind die beobachteten Kristallisationsströme nicht Anfüllungsströmen oder Rüttel- bzw. Bewegungs- oder Strömungsströmen oder Thermostömen oder Konzentrationsdifferenzströmen gleichzusetzen, wenn sich auch durch deren gleichzeitigen Ablauf gewisse unvermeidliche Komplikationen ergeben. Wenigstens per exclusionem konnte schon auf Grund der ersten Beobachtungsreihe eine Sonderstellung der Kristallisationsströme vertreten und die Vorstellung geäußert werden, daß bei der Kristallisation an der Phasengrenze zwischen Lösung und Kristallmagma oder richtiger in einer Grenzphase des Magmas von erheblicher Tiefe eine Energieabgabe nach dem Prinzip maximaler Arbeit nicht bloß in Form von Wärmeentbindung, sondern auch in Form von Elektrizitätsproduktion erfolge. Die Grundlage hierfür wurde bereits damals (1934) in der Änderung des Verhaltens des Azetats (d. h. der ersten Azetatstufe mit 3 Mol. Kristallwasser) zum Lösungswasser erblickt.

Allerdings bedurfte diese neuartige Vorstellung von der Kristallisationselektrizität als einer besonderen Form von Ladungsproduktion erst der Überprüfung und Sicherung durch weitere Versuche, durch welche der zunächst gemachte Vorbehalt irgendeiner möglichen Beteiligung der Metallelektroden an sich ausgeschlossen würde. Dabei war vor allem zu trachten auch bei Einschaltung eines nicht metallischen Zwischenleiters zwischen Lösung bzw. Magma und Ableitungsdraht positive Resultate zu erhalten. Solches konnte erstrebt werden einerseits durch direktes Eintauchen von Kohle- oder Tonstäbchen oder von chloresilberbezogenen Silberdrähten, andererseits durch »seitliche« Ableitung von der kristallisierenden Lösung mittelst einer leitenden, aber selbst nicht erstarrenden Flüssigkeitszone, sei diese durch eine Tonplatte getrennt oder einfach überschichtend verwendet. Bezügliche Versuche am Saitengalvanometer verliefen unsicher, was sehr wohl auf zu großen Leitungswiderstand bzw. zu weitgehende Stromschwächung

bezogen werden konnte. Nur die Verwendung eines zugleich empfindlichen und auf relativ langsame Potentialschwankungen reagierenden Elektrometers mit an sich hohem innerem Widerstand, das also auch im äußeren Kreise erhebliche Widerstände verträgt, konnte eine sichere Entscheidung bringen. Die zweite Versuchsserie ergänzte daher die erste galvanometrische Reihe durch elektrometrische und zwar kapillarelektrometrische Beobachtungen, gleichfalls unter photographischer Selbstregistrierung. Nach besonderen Versuchen, betr. photographischer Wirkung, besteht keinerlei Berechtigung eine Produktion von strahlender Energie beim Auskristallisieren übersättigter Lösungen anzunehmen.

## II. Weitere Beobachtungen

über die Auslösung des Kristallisierens an übersättigten Lösungen.

### A. Haltbarkeit der Lösungen.

Zunächst sei berichtet, daß die älteren Beobachtungen über grundsätzlich unbegrenzte Haltbarkeit übersättigter Lösungen bei Abschluß von formspezifischen »Keimen«, also Sterilhaltung in sehr zahlreichen Varianten bestätigt und erweitert werden konnten. Die in Einschmelzröhrchen oder zwischen zwei dichtverkitteten Petri-Schalen (weniger sicher!) aufbewahrten Schmelzen von Natriumazetat ( $\text{CH}_3 \cdot \text{COONa} + 3\text{H}_2\text{O}$ ) oder von Kaliumazetat ( $\text{CH}_3 \cdot \text{COOK} + n\text{H}_2\text{O}$ ), von unterschwefligsaurem Natron (Natriumthiosulfat-Pentahydrat:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ ), von Kalialaun ( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{S}_3\text{O}_{12} + 24\text{H}_2\text{O}$ ) oder (smaragdgrüne) Schmelzen von violetter Chromalaun<sup>1)</sup>, von Salol ( $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ ) sind seit Jahren unverändert flüssig geblieben und zwar auch solche, welche in eigens hergestellten Küvetten mit eingesetzten Platinelektroden wiederholt und lange der Elektrolyse durch Gleich- oder Wechselstrom ausgesetzt waren. Analoges gilt von Proben, welche bloß in Kugelkolben oder Erlenmeyer-Kolben mit eingehängtem Glastrichter (zwecks Abwaschens der Wände durch bei und nach der Herstellung durch Kochen zur Kondensation gelangenden Wasserdampf) offen konserviert wurden — vorausgesetzt, daß der Mund des Kolbens durch sorgfältiges Abwaschen frei von infektiösen Kristallspuren gehalten wurde und die umgebende Luft gleichfalls steril blieb; bei Erfülltsein solcher Voraussetzungen konnten in einem Glasschrank, wie er zur Sterilhaltung chirurgischer Instrumente benutzt wird, auch auf Glasscheiben frei aufgelegte Tropfen der oben genannten Schmelzen flüssig erhalten werden. Dasselbe gilt von Kombinationen zweier Schmelzen von verschiedenem spezifischem Gewicht wie Natriumazetat und Salol, die einander überschichtend in einem Glasrohr eingeschmolzen wurden. — Um besonders hochkonzentrierte, bei geeigneter Infektion besonders reich ausfallende übersättigte Lösungen zu erhalten, bewährt sich speziell bei Kalialaun der Zusatz

---

1) Bezüglich der Chemie der Alaune des Chroms (und des Aluminiums) sei speziell verwiesen auf F. Kraus (u. Mitarbeiter), Z. anorg. allg. Chem. 181 (1929) 38 — vgl. auch dessen Studien über die Hydrate des Kaliumsulfats (Tonindustrie-Zeitung 1930 Nr. 94 u. 95) sowie des Calciumcarbonats (Z. anorg. allg. Chem. 188 (1930) 259.

von Schwefelsäure<sup>1)</sup>. Es ist dabei schließlich eine syropöse, ja schmelzähnliche Säure-Alaunlösung zu gewinnen, die hochempfindlich ist gegen Infektion.

Um Gefäße und Hände »kristallsteril« zu machen, genügt gründliche Abspülung mit Wasser, am besten mit destilliertem (das allerdings auf die Dauer die Haut angreift). Für Glasgefäße ist wie zur Abtötung lebender Keime der Dampf kochenden Wassers vorzuziehen; Tücher bedürfen einer sehr gründlichen Auswaschung, sonst halten sie leicht infektiöse Kristallspuren fest. Auch wird die Luft sowie das Mobiliar eines Raumes, in dem mit Schmelzen gearbeitet wird, bald durch Kristallspuren infiziert, so daß häufige gründliche Lüftung und Reinigung unerlässlich ist. Daß die Begriffe Immunität und Infektiosität eine weitgehende »Kristallanalogie« finden, habe ich bereits an anderem Orte (1932) dargelegt.

Weiter wurden die Versuche über Nichtinfektiosität von Fremdkörpern (Glas, Holz, Metall, scheinbar amorphe Pulver wie Calomel) wie von heteromorphen Kristallen fremden, aber auch gleichen chemischen Aufbaues fortgeführt. Als besonders reizvolle Beispiele, in denen die Heteromorphie der demgemäß nicht-infektiösen Kristalle direkt sinnfällig ist, seien aus der großen Zahl eigener Beobachtungen nur folgende Beispiele angeführt, welche sich an eingeschmolzenen Dauerpräparaten — von denen ich mir eine größere Schaulerie hergestellt habe — schön demonstrieren lassen: Unverändertbleiben der Schmelze von Natriumazetat-Trihydrat bei Gegenwart von Kristallen von Kaliumazetat (und umgekehrt), von Silberazetat, Kupfervitriol, Natriumthiosulfat, Natriumchlorid.

An einer Kombination einander überschichtender Schmelzen z. B. Natrium-, azetat und Salol läßt sich das Nichterstarren der ersteren trotz Auskristallisierens des letzteren auf Einbringung einer Spur von Salol schön zeigen. — Nebenbei sei bemerkt, daß — falls zufällig durch unbeabsichtigte Infektion die Schmelze bei der Herstellung des Präparates (sei es vor oder nach dem Zuschmelzen des Proberöhrchens) erstarrt — der Fehler repariert werden kann, indem man das Röhrchen vorsichtig erwärmt (und zwar bei Natriumazetat im Wasserbad auf etwa 60°, bei Kalialaun bis zum Kochen über der Flamme). Es empfiehlt sich dem Proberöhrchen bereits vorher eine Einschnürung zu geben und Schmelze wie Kristalle durch einen bis auf den Boden desselben reichenden Trichter einzubringen, um eine Benetzung in der Nähe der Zuschmelzstelle zu vermeiden, da das Glas sonst leicht dortselbst springt: von einer benetzten Sprungstelle aus erfolgt aber leicht, und zwar immer wieder zur Erstarrung der Schmelze führende Infektion.

Haltbare übersättigte Lösungen von Kochsalz sind überhaupt nur durch Einschmelzen in der Wärme zu gewinnen, da an ungeschützt abkühlenden Proben die Verbreitung von Kochsalzkeimen an den Händen des Experimentators, ja in der Laboratoriumsluft sofort eine Infektionsquelle abgibt. Aber auch für Alaune und andere Substanzen ist das Einschmelzverfahren zu empfehlen. Schon bei Säurealaun und Kochsalz, noch mehr bei Ammonsulfat und Rohrzucker erweist sich eine Einschmelzprobe nicht selten als »verdorben«, d. h. sie fällt beim Erkalten wieder aus. Dies geschieht offenbar deshalb, weil beim Erwärmen der Lösung mit Bodensatz da und dort an der Wand doch ein Kriställchen trotz Wasserdampfentwicklung nicht zur Auflösung gelangte, sondern als solches erhalten blieb und später als Keim wirkt. — Der Beweis für Übersättigung einer solchen Probe läßt sich leicht dadurch er-

---

1) Als besonders günstig erwies sich eine Kombination von 50 Teilen Alaun in 30 bis 40 Teilen Wasser und 5—10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure.



bringen, daß lokale Abkühlung zu »Impfung durch die Glaswand« und zu dauerhafter Abscheidung von Kristallen führt, die auch bei Wiedererwärmen auf Zimmertemperatur und darüber fortbestehen. Erst weiteres Erhitzen, ja längeres Kochen der Einschmelzprobe im Wasserbad führt zu Wiederauflösung, die im gelungenen Falle (wenn nicht irgendwo im Einschmelzrohr, besonders in der Spitze, eine Kristallspur verblieben ist — daher Umschwenken im heißen Zustande empfehlenswert, was allerdings eine Festigkeitsprobe für das Glasrohr bedeutet!) auch nach Wiederabkühlung fortbesteht.

## B. Infizierung der Lösungen.

### Allgemeines.

Die Einbringung eines Kristallkeimes der gelösten Substanz — entweder in Gestalt eines sichtbaren Kriställchens oder einer Minimalspur, haftend an einem »infizierten« Glasstab, Platindraht oder Strohhalme — führt in einer Schmelze von Natriumazetat zu einer recht gleichmäßig fortschreitenden Erstarrung, welche eine streng radiäre, evtl. auch konzentrisch ringförmige Struktur des Magmas hervortreten läßt, was besonders hübsch an in Petrischalen eingeschlossenen Dauerpräparaten zu sehen ist. Im Gegensatz dazu ist das Fortschreiten des Auskristallisierens und damit die Struktur des Magmas aus Schmelzen von Kaliumazetat, unterschwefligsaurem Natron, Alaun durchaus nicht so regulär. Als interessanteste Form der Infizierung erwies sich auch in wiederholten Versuchen die von mir bereits früher (1931) angegebene Methode der »Impfung durch die Glaswand«, speziell an eingeschmolzenen Proben. Dabei wird durch weitgehende lokale Abkühlung (mittels Sprays von Äthylchlorid bis etwa  $-28^{\circ}$  oder Eintauchen in Kohlensäureschnee mit  $-45$  bis  $88^{\circ}$  C) das Lösungswasser durch Ausfrieren entzogen und die gelöste Substanz zum Auskristallisieren gebracht. Es bildet sich so ein spezifischer Keim, von dem aus sich Erstarrung ausbreitet, bei der niedrigen Temperatur anfangs sehr langsam<sup>1)</sup>, dann rascher, sobald wärmere Lösungszonen erreicht werden (Optimum bei etwa  $+15^{\circ}$  C, darüber wieder langsamer). — Das Erhaltenbleiben übersättigter Lösungen ist sonach darauf zurückzuführen, daß durch mehr oder weniger soliden Abschluß von der Umgebung der Zutritt und die Neubildung von infektiösen Kristallkeimen, wie sie unter gewissen Bedingungen durch örtliche Veränderung der Lösung eintreten kann, verhindert ist.

---

1) Bei sehr starker Abkühlung hört die Ausbreitung der Erstarrung schließlich sogar auf, so daß die Probe — trotz Abscheidung von Eis und Kristallen an dem abgekühlten Rohrende — zunächst im übrigen Rohre flüssig bleibt; erst bei gelindem Erwärmen (wie Anfassen mit der Hand) beginnt die Welle vom primären Erstarrungspunkte aus das Rohr zu durchlaufen.



Daß nur Kristalle derselben Form, und zwar des gleichen Raumgitters und derselben Kristallstruktur, infektiös wirken, wie sie der in Lösung überführten Substanz zukamen, wurde bereits in meiner ersten Beobachtungsreihe dadurch bestätigt, daß die heteromorphen Kristalle niederer Hydratstufen derselben Grundsubstanz sich als nicht-infektiös für eine Schmelze des monoklinen Natriumazetattri-hydrat erweisen; solche niedere Stufen stellen entweder (im Sinne von Gernez und Lescœur) Dihydrat, Monohydrat, Anhydrat dar oder (im Sinne von Vorländer und Nolte<sup>1)</sup>) rhombisches Anhydrat II und wahrscheinlich monoklines Anhydrat I dar<sup>2)</sup>. Ebenso sind »nicht infektiös« alle Kristallabscheidungen, die sich in solchen stark eingedickten Azetatschmelzen bilden, welche durch Zusatz von kaltgesättigter  $\text{NaCl}$ - oder  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung »belastet« wurden (vgl. das unten S. 247 Bemerkte).

Analoge Abscheidungen (speziell in Form von Nadeln), gegenüber denen sich die Schmelze »immun« verhält, konnte ich auch bei Kalialaun (beim Kochen mit Schwefelsäure, die das Ausfallen von Aluminiumhydroxyd einigermaßen verhindert) und selbst bei Chromalaun gewinnen: im ersteren Falle blieb deren Kristallnatur allerdings fraglich, im letzteren sind hingegen unverkennbare smaragdgrüne Kriställchen in smaragdgrüner überkonzentrierter syrupöser Schmelze zu beobachten, die später unter deutlicher Konzentrationsabnahme der Mutterlauge in einen grünschwarzen Satz übergehen können. Die Chromalaunschmelze selbst läßt sich zu sehr hoher, syrupöser bis gallertartiger Konsistenz eindicken ohne zu erstarren. Jedenfalls erweisen sich heteromorphe Kristalle derselben Grundsubstanz ebenso als nicht-infektiös wie heteromorphe Kristalle von fremder chemischer Zusammensetzung.

Für gewisse Studien wichtig ist es ferner, daß die Lichtdurchlässigkeit sich beim Übergang der Schmelze zum Magma beim Natriumazetat in hohem Maße gleichförmig vermindert, so daß bei Durchleuchten der Schicht das Auskristallisieren mit Beschattung des Hintergrundes einhergeht und dadurch das Fortschreiten der Erstarrungsfront gut photographierbar wird — ein Verhalten, von dem bereits in meiner ersten Reihe von Registrierversuchen Gebrauch gemacht wurde, und das auch

---

1) D. Vorländer und O. Nolte (Chem. Ber. 46 (1913) 3199 spez. 3201) geben an, daß das aus kochendem absolutem Äthyl- oder Methylalkohol kristallisierende Natriumazetat aus Anhydrat II besteht, gleichgültig, ob das Salz I oder II zur Auflösung kommt.

Allgemein vgl. dazu auch S. Smits, Die Theorie der Komplexität und der Allotropie. Verlag Chemie, Berlin 1938.

2) Vgl. die Ausführungen meiner ersten Mitteilung (1913) S. 471.

in gewissen Versuchen der zweiten Reihe Anwendung findet. Beim Chromalaun ergab sich hingegen der interessante Fall einer selektiven Änderung der Lichtdurchlässigkeit, indem die smaragdgrüne Färbung der Schmelze in eine rosenrote bis violette Färbung der Kristalle bzw.

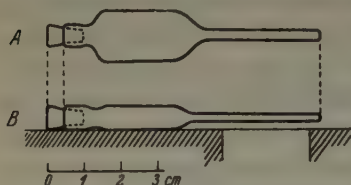


Fig. 1. Küvette zur mikroskopischen Beobachtung von nichtinfektiösen Kristallen in übersättigten Lösungen. A. in Draufsicht, B. in Seitenansicht, liegend auf dem Objektisch.

des Magmas umschlug, also das Maximum der Lichtabsorption aus dem Rot in das Grün des Spektrums rückte. Dabei erfolgt nebenbei bemerkt der Kristallisationsprozeß langsam und ohne strengen Zusammenhang, so daß — bei Beobachtung in dünner Schicht, am besten auf dem Boden einer Petrischale — zunächst mehr oder weniger vereinzelte rosenrote Schüppchen am Grunde

der grünen Schmelze zu sehen sind und erst schließlich ein zusammenhängendes violettes Magma resultiert. Der beschriebene Farbenwechsel, der beiläufig zur Gegenfarbe führt, bietet ein ungemein reizvolles Bild.

Um die in einer übersättigten Lösung zur Abscheidung gelangenden Kristalle nicht-infektiöser Hydratstufen bequem unter dem Mikroskop beobachten zu können, habe ich eine kleine verschließbare Glas-Küvette herstellen lassen, welche aus einem breiteren (14 mm) und dickeren (7 mm) Körper und einem schmaleren (3 mm) und dünneren (2 mm) Fortsatz besteht (vgl. Fig. 1). Während der erstere auf dem Objektisch des Mikroskops solid aufliegt, läßt sich der letztere bequem zwischen Ausschnitt des Objektisches und Objektiv einschieben. Das verschlossene Küvettchen läßt sich im Falle des Erstarrens in heißes Wasser einbringen, um den Inhalt wieder zum Schmelzen und zum Abscheiden nicht-infektiöser Hydratstufen zu bringen.

### III. Elektrometrische Beobachtungen an Kristallisationsströmen.

#### A. Methodik.

Den oben formulierten Forderungen eines Elektrometers von genügender Empfindlichkeit, hinreichender Langsamkeit der Reaktion, um langsame Potentialänderungen angenähert treu wiederzugeben, und Zulässigkeit hohen äußeren Widerstandes (neben hohem inneren) entspricht vor allem das Lippmannsche<sup>1)</sup> Kapillarelektrometer und zwar bei Ausstattung mit einer relativ engen, langen, nur schwach konisch zulaufenden Kapillare und bei angenähert logarithmischer Form des Ausschlages auf einen konstanten Eichstrom. Unter einer größeren Schar von geschlossenen Kapillar-Küvetten, wie sie nach Angabe von Verzář<sup>2)</sup> die Firma Koehler-Leipzig herstellt, wurden geeignete ermittelt.

Die ideal gereinigte und getrocknete Küvette und Kapillare wird zunächst im 1. Akt unter Umkehr des Glaskörpers und Eintauchen des sonst oberen Endes

1) G. Lippmann, Ann. de chim. et phys. 5<sup>e</sup> sér. Vol. 5 (1875) 494.

2) F. Verzář, Z. f. biol. Methodik u. Forsch. 2 (1912) 203.

des Röhrchens, das sich weiterhin zur Kapillare verjüngt, in ein Gefäß mit reinstem Quecksilber (Hydrarg. puriss. per electrolys. Merck) und Anschließen des gebogenen Küvettenschenkels mittelst Schlauchstückes an eine Saugpumpe vollständig angefüllt — wobei das Quecksilber »apicopetal« durch die Kapillare in die Küvette spritzend fließt —, bis keine Spur von Luft in der Küvette zurückbleibt. Dann wird in einem 2. Akt — unter fortgesetzt umgekehrter Haltung — der Küvettenschenkel mit Schlauchstück und Glasrohr an ein Gefäß voll 20 proz. Schwefelsäure angeschlossen und nun am Kapillarrohrende (unter Zwischenschalten eines Sammelgefäßes) so lange gesogen, bis umgekehrt aus der Küvette hinreichend Quecksilber durch die Kapillare apicofugal abgeflossen und ohne Luftbeimengung Schwefelsäure in den noch nach oben gerichteten Küvettengrund eingetreten ist. Dann erst wird in einem 3. Akt der Glaskörper rasch in die Normallage aufgestellt, so daß das mit Quecksilber gefüllte Kapillarrohr und die Schwefelsäurezone, das Kapillarende umschließend, nunmehr nach oben zu liegen kommen, während nun Quecksilber die untere Hälfte der Küvette füllt und dort den Platindraht benetzt. Durch diese kleinen Kunstgriffe wird es erreicht, daß jede Berührung des Inneren des Kapillarrohres (ausgenommen der Kapillarstrecke) mit Schwefelsäure vermieden wird, wodurch die Empfindlichkeit und Reaktionsform des Instrumentes leiden würde. Hingegen schadet die vorübergehende Benetzung der (definitiv) unteren Platinelektrode nicht; die (definitiv) obere bleibt hingegen dauernd mit Quecksilber in Berührung, welches im Bedarfsfalle nach Abziehen des Schlauches aus einer feinen, ideal reinen Pipette nachgefüllt wird. (Der Versuch, die Füllung des Instruments einfacher zu gestalten durch Anbringung eines zweiten Ansatzstutzens an der Küvette, und zwar oben neben dem Kapillarrohr<sup>1)</sup>, hat sich mir nicht bewährt).

Gewiß ist zuzugeben, daß für die Beobachtung der Kristallisationsströme noch andere Elektrometer<sup>2)</sup> in Betracht kämen, speziell das Saitenelektrometer von Pereira oder das Elektronen-Mikrovoltmeter von Wöhlisch, doch standen mir solche nicht zur Verfügung. Auch erwies sich das benützte Kapillarelektrometer nach Verzář-Koehler (das überdies sehr wohlfeil ist) als allen billigen Anforderungen entsprechend — zumal angesichts der einfachen photographischen Registrierbarkeit seiner Ausschläge an dem im Institute vorhandenen Photokymographion von Straub-Heder.

Die Ableitung geschah, wie in der ersten Versuchsreihe am Saitengalvanometer, an zwei Stellen der in ein Glasröhrchen eingebrachten Schmelze — also unter Registrierung der jeweiligen bipolaren Potentialdifferenz. (Für Versuche mit Ableitung je einer Elektrode zum Voltmeter und dieses hinwiederum zur Erde oder zu einem Kondensator ist das Kapillarelektrometer nicht geeignet.) Dementsprechend wurde

1) Diese Form hat Ph. Broemser (Z. f. Biol. 75 (1922) 309) verwendet.

2) Auch indirekte Elektrometrie durch Verwendung eines nach dem Prinzipie des Saitengalvanometers konstruierten Siemens'schen Oszillographen käme in Betracht, dem durch Einschaltung eines Verstärkers ein sehr hoher innerer Widerstand gegeben wird, so daß die Ausschläge Proportionalität zur Voltzahl gewinnen. Allerdings wirkt der damit kombinierte Eingangskondensator in der oben erwähnten Weise komplizierend, so daß dem Kapillarelektrometer der Vorzug niveaugerechter Wiedergabe bleibt. Für eine Weiterführung meiner Beobachtungen käme auch ein Kathodenstrahlenoszillograph (nach den Vorarbeiten von Bernstein sowie von Schmitz konstruiert von Leibold und von Heller) in Betracht.



auch in der zweiten Versuchsreihe jedesmal ein Doppelstrom erhalten, dessen beide Phasen scheinbar entgegengerichtet sind, aber tatsächlich einer gleichsinnigen Ladung der frischberührten Ableitungsstelle im Gegensatz zu der noch unberührten oder schon zuvor berührten Stelle entsprechen. Es besteht eben ein Verhalten, wie es überhaupt bei Ableitung eines wellenförmig fortschreitenden Vorganges von zwei hintereinander gelegenen Punkten durch einen geschlossenen Stromkreis gilt — ähnlich, wie es bei bipolarer Ableitung der Erregungsstromphasen am gereizten Muskel oder Nerv zu erhalten ist.

Das zur Aufnahme der Schmelze bestimmte, nicht zu weit<sup>1)</sup> [Lumen von 2 bis 5 mm] zu wählende Glasröhrchen ist beiderseits geschlossen und zeigt nur seitliche Öffnungen, die eventuell (aber nicht durchwegs!) kurze Stützen aufgesetzt tragen. In der Regel waren es vier Öffnungen, von denen eine der beiden endständigen zum Anfüllen mittelst Pipette, die anderen zum Ausgleichen des Niveaus, die beiden mittleren zur Aufnahme der ableitenden Elektroden mit etwa 18—26 mm Distanz dienten. An das eine Ende ist in der Verlängerung des Röhrchens ein Glasstab angeschmolzen, um der Klemme eines Tragstativs zum Angreifen zu dienen. — In den meisten Versuchen stand das Röhrchen waagrecht neben dem Kapillarelektrometer, nicht eingeschaltet in das registrierende Lichtbündel. Diesfalls wurden — als grober Ersatz für das Fehlen von Selbstverzeichnung der Erstarrungsfront — vom beobachtenden Versuchsleiter die Momente der Impfung, des Erreichens der ersten und der zweiten Ableitungsstelle durch ein Tastersignal auf der photographischen Schleife verzeichnet. — In einer speziellen Versuchsreihe hingegen kamen lotrecht an einem Stativ aufgehängte, eventuell planparallel geschliffene Röhrchen (von 1,5–2,5 mm Lumen) zur Verwendung, welche seitlich (durch eingesetzte Gummistopfen oder eingeschmolzen) mit etwa 18 mm Distanz zwei Platindrähte eingelassen trugen und durch eine Öffnung gerade oben oder oben seitlich geimpft werden konnten. Diese Röhrchen wurden sorgfältig — unter Kontrolle des Bildes auf einem schmalen Kartonstreifen, welcher in die geöffnete, noch leere Hülse des Photokymographions eingeschoben wurde, — vor die obere Hälfte des Spaltes der Hülse eingestellt, so daß bei Erstarrung der Schmelze die fortschreitende Beschattung eine scharfe Schräge verzeichnete (vgl. Fig. 4). Röhrchen, Kolben, Pipetten, Elektroden mußten natürlich auf das sorgfältigste gereinigt, absolut »kristallsteril« sein. Dies wurde durch längeres Eintauchen in reines, evtl. kochendes destilliertes Wasser oder Behandeln mit Wasserdampf mit folgendem Trocknen (durch Alkohol, Äther, Wärme) erreicht. Platinelektroden wurden ausgeglüht — was jedoch bei Zink, Silber, Gold unzulässig ist. Die Elektroden werden durch eine von einem Stativ erfaßte Kork- oder Ebonitplatte getragen — letztere eventuell in Scherenform, um den Abstand der beiden Ableiter bequem und genau regulieren zu können. Auch die Eintauchtiefe wurde variiert. Daß auf Sterilhalten der Hände, der Umgebung (Tischplatte, Stativ), ja auch der Luft sorgfältig geachtet werden muß, kann nicht oft genug wiederholt werden. Zur Impfung verwendete ich meistens einen freihändig geführten Virginiastrohalm bzw. ein dünnes Spaltstück eines solchen, dessen Ende durch vorheriges Berühren einer erstarrten Schmelze »infiziert« war — natürlich durfte davon nicht etwa eine Spur vorzeitig in das Röhrchen abspringen!

1) Bei zu großem Querschnitt erreicht die Erstarrungsfront leicht ungleichzeitig die einzelnen Abschnitte der eingesetzten Elektrode.



Die Bewegungen des Quecksilbermeniskus werden durch Verwendung einer geeigneten Optik (nach Koehler — bestehend aus Zwerghogenlampe, Kollimator zur Intensivbeleuchtung der Küvette, Mikroskoptubus mit Einstellvorrichtungen) in 60facher Linearvergrößerung auf den Spalt des Photokymographions projiziert. Das Bild der Endstrecke der Kapillare nahm die unteren zwei Drittel, die Schattenlinien des Markiersignals und des Hebels eines Jaquet'schen Chronographen das obere Drittel des Spaltes ein. (Bei Vorhängen des Lösungsröhrchens selbst okkupierte dieses das obere Drittel, der Sekundenschreiber die Mitte, das Kapillarbild das untere Drittel.) Zum Vortreiben der Quecksilbersäule in die empfindlichste Partie der Endstrecke diente ein Hebestativ mit Glasbirne und ein Glasrezipient mit Manometer (M). Die photographische Verzeichnung geschah bei geringer Geschwindigkeit (durchschnittlich 3 mm pro Sekunde) auf empfindlichem Negativpapier (Gervaert) oder Filmstreifen (von 23 Scheiner).

Die Zuleitungen zum Kapillarelektrometer wurden (vgl. Fig. 2) so gewählt, daß — mittelst geeignet verbundener Wippen ohne Kreuz — abwechselnd Kristallisationsströme und Eichströme (meistens von 2 Millivolt), und zwar letztere entweder nur durch das Instrument laufend (Einfacheichung) oder überdies durch das Lösungsröhrchen laufend (Durcheichung) zur Einwirkung gebracht werden konnten.

An beiderlei Strömen konnte durch Wippen mit Kreuz die Durchlaufrichtung (apicopetal oder apicofugal) gewechselt werden. Die Kristallisationsströme konnten in voller Spannung oder fraktioniert abgeleitet werden — letzteres beispielsweise bei den relativ hohen Potentialen an stärkeren Zinkstäben unter Viertelung durch Einschaltung von 20000  $\Omega$  im Hauptkreis und 5000  $\Omega$  im Ableitungskreis, mittelst eines Rheostaten mit Seitenstopfen. Durch sorgfältige jedesmalige Kontrolle der Verbindungsweise von Eichstrom und Glasröhrchen mit dem Elektrometer ließ sich der Ladungssinn der einzelnen Phasen der Kristallisationsströme leicht und sicher festlegen. Der Spannungswert in jedem einzelnen Zeitpunkte bzw. der wahre Verlauf der Potentialschwankungen ließe sich aus den Koordinaten der registrierten Kurve und aus der (angenähert) logarithmischen Eichkurve, wenn auch etwas mühevoll berechnen<sup>1)</sup>; doch erschien eine solche Operation angesichts der beträchtlichen Variabilität der Kurven der Kristallisationsströme bzw. ihrer Abhängigkeit von einer kaum übersehbaren Fülle von Faktoren nicht genug lohnend. Ich glaubte mich wenigstens vorläufig mit der bloßen Messung der Endhöhe der registrierten Potentialschwankung, verglichen mit der Endhöhe der zugehörigen Eichkurve bzw. ausgedrückt in dem entsprechenden Millivoltwert, begnügen zu dürfen. Kam es mir doch auf die erstmalige grundsätzliche Feststellung des Verhaltens nach Sinn und Größenordnung der einzelnen Phasen, nicht auf die Potentialwerte des Einzelfalles an. In der berechneten Kurve würden diese — steilerer Anstieg als jener der Eichkurve vorausgesetzt — zu Anfang deutlich höher ausfallen, als es dem gemessenen Endwerte entspricht.

### B. Ergebnisse betreffs zonaler Kristallisationspotentiale.

Die Ergebnisse meiner weiteren Studien über Kristallisationsströme gründen sich auf eine sehr große Zahl von Einzelversuchen, nämlich auf 495 photographisch registrierte Beobachtungen — neben den bloß am Projektionsschirm gewonnenen. Ein so großer Umfang

1) Vgl. speziell J. Bernstein und A. Tschermak, Pflügers Arch. 89 (1902) 289.

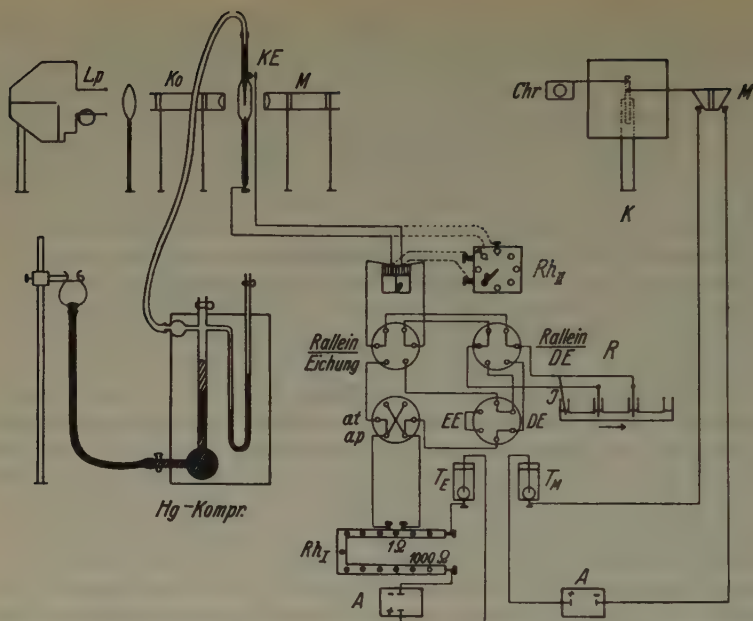


Fig. 2.

Schema der Versuchsanordnung zur kapillarelektrometrischen Registrierung der Potentialschwankungen bei Fortschreiten der Kristallisation in einer übersättigten Lösung. *R* Glasröhrchen mit vier Stützen, eingesetzten Elektroden und Impfhalm (*J*), Wippe 1 rechts oben, ohne Kreuz: obere Lage für Ableitung von »Röhrchen (*R*) allein« — untere Lage für »Durchreichung (*DE*) durch das Röhrchen«. Wippe 2 links oben, ohne Kreuz: obere Lage für Ableitung von »Röhrchen (*R*) allein« — untere Lage für Eichung des Kapillarelektrometers. Vorreiberschlüssel zur Vollableitung von Kristallisations- oder Eichstrom zum K. E. — gestrichelt: zur Teillageitung mittelst Rheostat *RH<sub>II</sub>*. *KE* Kapillarelektrometer mit *Hg*-Kompr. = Quecksilberkompressorium mit Hebegestell und seitenständigem Manometer zum Vortreiben des *Hg*-Fadens in der Kapillare — durchleuchtet von Zwergbogenlampe *L<sub>p</sub>*, Sammellinse und Kondensor *Ko*, abgebildet durch Mikroskop *M* auf dem Spalt des Photokymographions *K*, vor welchem Sekunden-Chronograph *Chr* und Markierer *M*, betrieben durch Taster *T<sub>M</sub>* und Akkumulator *A*, stehen. *RH<sub>I</sub>* Rheostat mit 1000  $\Omega$  Widerstand in dem durch Taster *T<sub>E</sub>* bedienten Hauptkreis von Akkumulator *A* und 1  $\Omega$  Widerstand im Nebenkreis (also *P. D.* = 2 Millivolt liefernd). Wippe 3 links unten, mit Kreuz gestattet bei unterer Lage apicopetale, bei oberer Lage apicofugale Eichung des K. E., sobald Wippe 2 auf untere Lage (»Eichung«) gestellt ist. Wippe 4 rechts unten, ohne Kreuz, hingegen mit Kurzschluß linkerseits versehen, gestattet bei Linkslage einfache Eichung (*EE*) des K. E. ohne Miteinschluß des Röhrchens, bei Rechtslage Durchreichung (*DE*) mit Einschluß des Röhrchens, sobald Wippe 1 (rechts oben) auf untere Lage (*DE*) gestellt ist.

war erforderlich, da sich nach dem Material der direkt ableitenden Solidelektroden und nach der Art der »seitlich« ableitenden Flüssigkeits- elektroden (einfache Überschichtung oder Zwischenschaltung von Ton — evtl. verschieden je nach dem Zusatzelektrolyten!) und der wieder von dieser ableitenden Solidelektrode erhebliche Unterschiede ergaben, so daß erst aus zahlreichen Einzelbeobachtungen ein zuverlässiges Gesamtbild zu gewinnen war (vgl. die tabellarischen Übersichten Tab. I—III). Trotz des großen Umfanges mußten noch immer manche Spezialaufgaben (speziell in der Variation der Ableitungselektrolyte) offen gelassen werden.

Die erste Aufgabe der elektrometrischen Untersuchungen bestand darin, die in der ersten Versuchsreihe galvanometrisch erhobenen Befunde zu überprüfen, und zwar speziell mit Rücksicht darauf, daß die Einschaltung der übersättigten Lösung oder des erstarrten Magmas wie die eines Kondensators wirkte, also die Stromschwankungen träger machte, besonders aber solche von einem erreichten Niveau relativ rasch absinken ließ und geringgradige, langsame Schwankungen mehr oder weniger unmerklich machte. Dadurch hatte sich ein ampèremetrisches Scheinbild ergeben, das dringend einer voltmetrischen Kontrolle und Richtigstellung bedurfte, und zwar mit einer nicht nach Art eines Differentialapparates ableitenden Anordnung, sondern mit einem wenn auch unter einer gewissen Trägheit wirkenden Indikator von Potentialschwankungen wie auch von Ladungsniveaus. Diese Forderung war gerade durch die Verwendung des Kapillarelektrometers befriedigend erfüllt. Sonst wurde im zweiten Falle eine möglichst gleiche Anordnung benützt wie im ersten — nämlich Einsenken blanker Platindrahtelektroden in ein mit Azetatschmelze gefülltes Röhrchen (diesmal lotrecht hängend vor dem hier vertikal laufenden Registrierspalt), in welchem anschließend an lokale Impfung die Erstarrungsfront gleichmäßig fortschritt und sich selbst photographisch verzeichnet. Das Hauptergebnis des Vergleiches von kapillarelektrometrischer und galvanometrischer Kurve ist die Tatsache eines oft mehrkomponentigen Charakters und eines länger dauernden Ablaufes der Potentialschwankungen im Gegensatze zu dem (im allgemeinen) einfachen und rasch abklingenden Zuge des galvanometrischen Scheinbildes. Auf die positive Anfangskomponente sehen wir beispielsweise bei direkter Ableitung mittelst Platinelektroden relativ rasch eine negative solche folgen, an die sich weiterhin ein mehr oder weniger ausgesprochen träger Nachstrom anschließt, der nur im An-

schlusse an die zweite Phase, also im Anschluß an das Erreichen der zweiten Elektrode ungestört hervortritt, in dem wieder mehrere, wenigstens zwei gegensinnige Komponenten drinstecken. Das Ausmaß jeder dieser Teilschwankungen ist von Fall zu Fall recht wechselnd. Zur Reinhaltung des Versuches dürfen die Elektroden nicht zu tief in die Schmelze eintauchen und darf diese nicht in den (evtl. vorhandenen) Stützen längs der Elektroden emporreichen, da sonst das Fortschreiten der Erstarrung entlang der einzelnen Elektrode selbst den Anschein eines Nachstromes hervorruft. Während bei galvanometrischer Beobachtung nur in gewissen Fällen, besonders bei ungleichmäßigem Fortschreiten der Erstarrung eine längerdauernde, rasche oder langsame Rhythmik hervortritt, deckt die elektrometrische Registrierung zweifellos eine Elektrizitätsproduktion mit mehreren gegensinnigen Einzelphasen auf, welche sich auf eine ausgedehntere Grenzphase des Magmas erstrecken.

Um sich nicht bloß auf die Angabe der Ladung und der Endhöhe der beobachteten Kristallisationspotentiale zu beschränken, sondern zugleich den jeweils ganz charakteristischen Verlauf bzw. die charakteristische Rhythmik der Potentialschwankungen zu illustrieren und gewissermaßen durch Autogramme zu belegen, sei im folgenden eine stattliche Reihe von Ausschnitten aus der sehr großen Zahl von Registrierungsschleifen in Abbildungen vorgeführt. Durchwegs sind die gebotenen Abbildungen — in gewissen Fällen unter nachträglicher künstlicher Umkehr des Bildes — so orientiert, daß die registrierten Linien von links nach rechts zu lesen sind, und daß ein in der Abbildung nach unten gerichteter Ausschlag des Quecksilbermeniskus des Elektrometers positive Ladung, ein in der Abbildung nach oben gerichteter Ausschlag negative Ladung bedeutet. Dabei ist es gleichgültig, ob wie bei der gewöhnlich verwendeten Schaltungsweise der Positivausschlag in der Kapillare selbst apicopetal, der Negativausschlag apicofugal erfolgt war oder — wie in gewissen Ausnahmefällen — die umgekehrte Schaltung verwendet war.

Für die direkte Ableitung aus reiner Azetatschmelze mit direkt erreichten Metallelektroden aus Zink, Platin, Silber, Gold, Kupfer gilt die Regel, daß zunächst eine positive Ladung, welche bei der gewöhnlich (aber nicht ausnahmslos) benützten Verbindungsweise einen apicopetalen Ausschlag gibt, zur Ableitung gelangt, auf welche bei Platin rasch eine oft noch stärkere negative folgt, so daß deutlich zwei gegensinnig gedane Zonen — evtl. noch mit mehr oder weniger komplexem Nach-



strom — im Erstarrungsmagma hervortreten. Andererseits kamen — speziell bei  $Zn$  in belastetem Azetat (mit  $ZnSO_4$  oder  $NaCl$  bei direkter Ableitung durch  $Zn$  in Vers. 186—191, 194—197; auch bei seitlicher Ableitung V. 399, 428, 471) bei verlangsamtem Ablauf der Potentialschwankungen Fälle zur Beobachtung, in welchen der positiven Hauptphase eine negative Vorschwan-  
kung vor Erreichen der Elektroden voranging. Analoges galt in umgekehrtem Sinn für  $Ag/AgCl$  in Azetat +  $NaCl$  (V. 225, 226, 236) — ähnlich wie für  $C$  in Azetat +  $NaCl$  oder  $ZnSO_4$ . — Obiges Verhalten sei gleich durch ausschnittsweise Wiedergabe von Registrierschleifen für Zink in reinem Natriumazetat und für Eichung, und zwar sowohl Einfacheichung als Durcheichung durch das Röhrchen illustriert: es tritt hier nur eine positive Phase mit anfangs raschem, dann plötzlich verlangsamtem Anstieg hervor (Fig. 3). Belastung der Schmelze mit  $NaCl$  macht den einsinnigen Erstarrungsstrom erheblich träger, besonders gleich im Anstieg. Doch sei gleich, wenn auch vorausgreifend, eine tabellarische Darstellung des Verhaltens der Kristallisationsladung einer Zinkelektrode bei verschiedener Ableitungsweise von Schmelzen von Natriumazetat (siehe umstehende Tabelle I) geboten.

In einem gewissen Gegensatz zum Zink gibt Direktableitung mittelst Platin — im allgemeinen — ein komplexes Strombild, nämlich einen steilen positiven Anstieg, gefolgt von raschem Abfall, welcher — wie die Ableitung von der zweiten Elektrode zeigt — einer langanhaltenden gegensinnigen negativen Stromphase entspricht. Allerdings kann das Bild, speziell bei der nur im Anfang wiedergegebenen Ableitung von der ersten Elektrode, nicht so bezüglich der Ableitung von der zweiten Elektrode, den Eindruck von Einphasigkeit machen (Fig. 4). Dem-

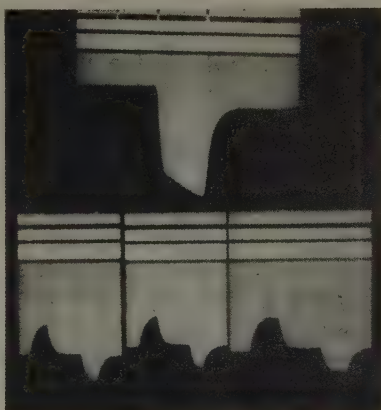


Fig. 3. Oben: Direktableitung von Zink in reinem Natriumazetat (Teilableitung  $1/4$ ) (V. 173).  $J$  = Impfung an dem einen Endstutzen,  $E_1$  = Tastermarke für Erreichen von Elektrode 1,  $E_2$  = von Elektrode 2; Sekundenmarken. Front positiv ( $E_1$  apicofugal geschaltet). Unten: Eichung. 1. Durcheichung (durch Röhrchen) vor Erstarrung korrr. 3 MV. 2. Durcheichung (durch Röhrchen) nach Erstarrung korrr. 3 MV. 3. Einfacheichung (ohne Röhrchen) korrr. 3 MV.

Tab. I. Zink.

Schmelze	Direkt- ableitung	Über- schichtung mit $ZnSO_4$	Seitenableitung: $Zn + ZnSO_4$ auf Ton		Seitenableitung: $Zn + NaCl$ auf Ton	
			Ton	Ton	Ton	Ton
			+ $ZnSO_4$	+ $NaCl$	+ $NaCl$	+ $ZnSO_4$
I. Natrium- azetat rein	+	+	—	+	+	—
	20,9 MV	0,38 MV	0,47 MV	0,75 MV	0,75 MV	0,57 MV
II. Natrium- azetat + $NaCl$	+		—	+	+	—
	71,2 MV		0,78 MV	0,57 MV	0,5 MV	0,75 MV
III. Natrium- azetat + $ZnSO_4$	+	+	—	+	+	—
	52 MV	2,5 MV	0,53 MV	0,52 MV	1,38 MV	0,59 MV

gegenüber stehen unter gleichen Verhältnissen erhaltene Bilder mit ähnlichem Verhalten, wie es durch Tabelle II dargestellt wird. In solchen Fällen folgt auf eine steile positive Zacke sehr rasch eine trägansteigende und abfallende negative und für  $E_2$  wiederholt sich dieses Verhalten, und zwar unter Mehrstufigkeit an Negativität. Allerdings ist dabei, wie



Fig. 4. Direktableitung von Platin in reinem maximal übersättigtem Natriumazetat (Hängeröhrchen) V. 345. Oben: Autogramm der Elektroden  $E_1$  und  $E_2$  und der gleichmäßig fortschreitenden Erstarrungsfront. Unten: Kapillarelektrogramm, Front positiv ( $E_1$  apicofugal geschaltet).

das Autogramm der Erstarrungsfront zeigt, die Kristallisation mitunter etwas ungleichmäßig innerhalb des Zylinders der nicht maximal übersättigten Lösung erfolgt. Ein bezügliches kontinuierliches Schwanken der Ergebnisse wurde speziell in solchen Versuchen erhalten, in welchen ein Hängeröhrchen<sup>1)</sup> verwendet wurde (vgl. Fig. 4).

1) In waagrecht gestellten Röhrchen von nicht allzu großem Querschnitt

Zum Vergleich mit der oben für Zink gegebenen Tabelle I sei gleich eine zusammenfassende Übersicht für das Verhalten der Kristallisationsladung einer Elektrode aus Platin oder Silber (mit  $AgCl$ -Überzug) in verschiedener Ableitungsweise geboten (Tabelle II).

Tabelle II.

Ableiter	Schmelze	Direkt- ableitung	Über- schichtung mit $NaCl$	Seitenableitung
A. Platin	reines Natrium- azetat	+ bis 34 MV (evtl. gefolgt von — Zone bis über 40 MV)		
B. Silber	I. reines Natriumazet. II. Natrium- azet. + $NaCl$	+ + über 20 MV		
C. Silber mit Chlor- silberüber- zug (d'Ar- sonval- Elektr.)	I. reines Natriumazet. II. Natrium- azetat + $NaCl$ III. Natrium- azet. + $ZnSO_4$ IV. Natrium- azetat + Silberazet.	+ 13,5 MV — 2,25 } bis 1,5 } + (?) — 12,9 MV	+ 1,7 MV + mindestens 0,25 MV (ebenso — bei Direktableitung durch C) über 6 MV	$Ag/AgCl$ in $NaCl$ üb. Ton Ton + $NaCl$ Ton + $ZnSO_4$ + — 0,72 bis 0,48 MV

Das Verhalten der Kristallisationsladung einer Elektrode aus Silber (mit  $AgCl$ -Überzug) in reiner Azetatschmelze sei durch Wieder-  
gabe eines Ausschnittes aus einem Registrierprotokoll illustriert (vgl.  
Fig. 6): dabei erscheint die Front einfach positiv, bei Belastung  
durch  $NaCl$  jedoch negativ, eingeleitet durch einen deutlichen

erfolgt die Erstarrung der Azetatschmelze angenähert in einer lotrechten Ebene, indem die Haftung der viskosen Lösung an der Glaswand einer Sonderung von Kristallen und Zwischenflüssigkeit durch die Schwere entgegenwirkt. Hingegen schreitet in lotrecht gestellten Röhren, besonders bei weiterem Querschnitt und bei nicht maximaler Übersättigung der Lösung die Erstarrungsfront nicht eben, sondern deutlich profiliert fort, wobei deutlich örtliche Unterschiede hervortreten. In den einzelnen Flüssigkeitsfäden erfolgt also das Erreichen der Elektrode ungleich-  
zeitig.

positiven Vorschlag. Die Ablenkungen sind bei Verwendung von intakten Silberelektroden nach d'Arsonval relativ bescheiden und träg<sup>1)</sup>, da der zunächst gallertartige Überzug von Chlorsilber einen hohen Widerstand mit sich bringt, zu dem noch der Widerstand der Lösung durch Belastung mit  $\text{NaCl}$  oder  $\text{ZnSO}_4$  hinzukommt; auch können, da der Überzug leicht Sprünge bekommt, die Ergebnisse unrein werden.

Der frühere Befund leitet naturgemäß über zur Direktableitung mittelst Kohle aus Azetatschmelzen. Auch hier imponiert die starke negative Ladung der Hauptfront, doch ist — wenigstens in gewissen Fällen — eine positive Vorfront an beiden Elektroden in der mit  $\text{NaCl}$  belasteten Schmelze zu verzeichnen. Das beidesmalige Deutlichwerden eines positiven Vorschlages ist der Verlangsamung zu verdanken, welche die Potentialschwankungen — ebenso wie das Fortschreiten der Erstarrungsfront selbst — durch den Zusatz von  $\text{NaCl}$  oder  $\text{ZnSO}_4$  (vgl. V. 474, 475) zur Azetatschmelze erfahren. Allerdings erfolgt die Potentialänderung bei Ableitung durch  $C$  überhaupt langsamer als bei Benutzung von Metallelektroden. Ein solches Verhalten erweckt den Eindruck, als ob Metallelektroden von den positiv geladenen kristallisierenden Teilchen, Kohlenstäbchen hingegen — der Hauptfront entsprechend — von der negativ geladenen Zwischenflüssigkeit ableiteten. Zum Vergleich mit Tabelle I (Zink) und Tabelle II (Platin, Silber +  $\text{AgCl}$ ) sei eine zusammenfassende Übersicht für das Verhalten der Kristallisationsladung einer Elektrode aus Kohle bei verschiedener Ableitungsweise geboten (Tabelle III).

Tabelle III. Kohle.

Schmelze	Direkt- ableitung	Über- schichtung mit $\text{NaCl}$	Seitenableitung: $C + \text{ZnSO}_4$ auf Ton		Seitenableitung: $C + \text{NaCl}$ auf Ton	
			Ton + $\text{ZnSO}_4$	Ton + $\text{NaCl}$	Ton + $\text{NaCl}$	Ton + $\text{ZnSO}_4$
I. Natrium- azetat	—	+	—	+	+	—
rein	5,6 MV	0,68 MV	0,2 MV	0,95 MV	0,86 MV	0,7 MV
II. Natrium- azetat	—	+	—	+	—(!)	—
+ $\text{NaCl}$	2,7 MV		0,29 MV	0,23 MV	0,25 MV	0,63 MV
III. Natrium- azetat	—		—	+	+	—
+ $\text{ZnSO}_4$	6,5 MV		0,4 MV	0,8 MV	0,93 MV	0,4 MV

1) Recht träge bzw. langsam gipfelnd fällt die Reaktion auf den Eichstrom aus!



Gibt man bei Herstellung zunächst nur der Natriumazetatschmelze einen maximal möglichen Zusatz von  $\text{NaCl}$  oder  $\text{ZnSO}_4$  (oder — im Sonderfalle von Ableitung durch  $\text{Ag} + \text{AgCl}$ -Elektroden — von Silberazetat), am einfachsten durch Zusatz einer kaltgesättigten Lösung von  $\text{NaCl}$  oder  $\text{ZnSO}_4$  zu einer maximal eingedickten Azetatschmelze, verwendet man also eine (schwächer) übersättigte Schmelze, die gleichzeitig eine (unter diesen Umständen!) gesättigte Lösung des zugesetzten zweiten Satzes darstellt und als »belastete Schmelze« bezeichnet sei, so bleibt der Ladungssinn ungeändert für die direkte Ableitung mittels Zink, Silber oder Kohle. Nicht aber gilt dies bei Verwendung von Silber mit Chlorsilberüberzug, indem hier Zusatz oder »Belastung« mit Natriumchlorid oder Silberazetat den Ladungssinn umkehrt. Dieses Verhalten — zugleich mit (ungefährer) Analyse der erreichten Endhöhen in MV — wird durch die entsprechende Kolonne der Übersichtstabellen I, II, III gekennzeichnet. Die geschilderten »Belastungen« wurden deshalb versucht, weil bereits der Plan gefaßt war, die genannten Elektrolyte als Zwischenschaltung für indirekte Ableitung zu verwenden.

Da gegen die Versuche mit direkter Ableitung, d. h. Einsetzen fester Elektroden aus Metall oder Kohle in die Schmelze und gegen die Deutung der dabei erhaltenen Potentiale als Kristallisationsströme der Einwand möglich war, daß der Kontakt zwischen erstarrender Lösung und fester Elektrode in irgendeiner Weise die Ursache für die beobachteten elektrischen Erscheinungen abgebe (ungeachtet der bereits oben S. 231 gegebenen Abweisung von Rüttel-, Diffusions- bzw. Konzentrations- oder Thermoströmen), wurden besondere Versuchsreihen mit indirekter Ableitung ausgeführt.

Die einfache Form indirekter Ableitung bestand darin, daß das mit Seitenstutzen versehene Röhrchen nur bis zur Ansatzstelle derselben mit Schmelze gefüllt, hingegen im Stutzen selbst eine Übersichtung mit einer nicht erstarrenden kaltgesättigten Salzlösung vorgenommen wurde, in welche erst das Ende der ableitenden festen Elektrode tauchte. Die letztere wurde dementsprechend — nach der an dem einen Röhrchenende vorgenommenen Impfung — nicht direkt von Kristallen erreicht. Das Aufbringen der überschichtenden Salzlösung, die man ohne Schaden mit einer Spur Methylenblau färben kann, mittels Pipette muß ohne Abdrängen der Schmelze von den Wänden, also ohne Zerreißen des Azetatzylinders und ohne Herstellung einer direkten Lösungsverbindung (zugleich als Nebenschließung wirkend) im Rohrabschnitt zwischen den beiden Seitenstutzen erfolgen; es bedarf dazu eines gewissen Aufwandes an Geduld und Geschicklichkeit. Ver-

suche, in denen die Übersichtung sich bei der jedesmal nachträglich genau vorgenommenen Überprüfung als nicht reinlich gelungen erwies, also die Erstarrung doch die Solidelektroden selbst erreichte, wurden natürlich ausgeschieden. Gutgelungene Versuche dieser einfachen Form indirekter Ableitung mit Übersichtung zeigten deutlich ein Auftreten von Kristallisationspotentialen auch unter diesen weit »ungünstigeren« Verhältnissen, nämlich bei Gegeben-sein guter Nebenschließung innerhalb des Azetatzylinders, evtl. auch noch in der Benetzungsschicht an der Röhrchen- wie an der Stutzenwand. Natürlich sind die dabei zur Beobachtung und Registrierung gelangenden Voltzahlen bedeutend geringer (bei scheinbar trägem Verlauf<sup>1)</sup>) doch für Metallelektroden in derselben Richtung gelegen wie die bei direkter Ableitung erhaltenen Potentiale. Nur an durch Beimengung »belasteten« Schmelzen, und zwar bei der Kombination ( $Ag + AgCl$ ) +  $NaCl$  über Natriumazetat + Kochsalz, ferner bei der Kombination  $C + NaCl$  über Natriumazetat rein oder mit  $NaCl$  wurde eine Sinnesumkehr beobachtet. Zur Illustration dieses sehr wichtigen Befundes sei eine Anzahl von Beispielen vorgeführt, und zwar mit Untereinanderstellung des Ergebnisses von direkter und indirekter Ableitung, wobei der erstere Fall die oben gegebenen Bilder von direkter Ableitung zweckentsprechend ergänzt. Die stärkste Wirkung, die ich in der großen Zahl meiner Versuche beobachten konnte, sei in Fig. 5 wiedergegeben, welche die Kombination  $Zn$  mit durch  $ZnSO_4$  belastetem Azetat und mit kalt gesättigter  $ZnSO_4$ -Lösung als Übersichtungsmittel betrifft. In beiden Fällen ergibt sich positive Frontladung in scheinbarer Doppelphasigkeit, und zwar bei der Seitenableitung besondere Deutlichkeit der zweiten Phase. (Nur die Tastermarkierung ist in beiden Fällen zufällig mißlungen, indem sie oben versagte, unten unzeitgerecht  $E'_2$  und  $E'_2$  anzeigte). — Auch bei Ableitung durch  $Ag/AgCl$ -Elektroden nach d'Arsonval von reinem Natriumazetat ergab sowohl Direktableitung wie Übersichtung (mit kaltgesättigter  $NaCl$ -Lösung) einen deutlichen Erfolg im Sinne von übereinstimmender Positivladung der Front, nur im ersteren Falle von steilem, im letzteren Falle von scheinbar trägem Verlauf (Fig. 6). — Ein gutes Beispiel für Ableitung durch Kohle, und zwar oben direkt, unten bei Übersichtung mit kaltgesättigter Kochsalzlösung aus reinem Natriumazetat bietet Fig. 7: Hauptfrontladung

1) Ein Urteil über den tatsächlichen Stromverlauf wäre allerdings erst durch rechnerische Korrektur der registrierten Kurven auf Grund der Kurve des Eichstromes (logarithmischen Charakter vorausgesetzt — vgl. das oben S. 239 Bemerkte) zu gewinnen.

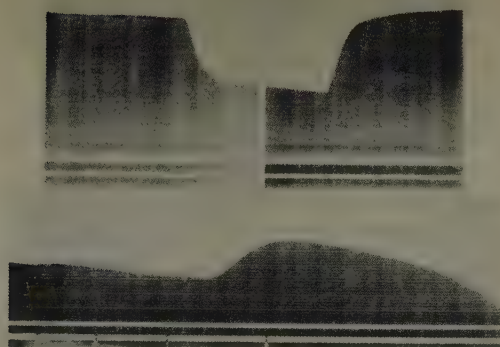


Fig. 5. Oben: Direktableitung von  $Zn$  in Natriumazetat +  $ZnSO_4$  V. 476. Front positiv (apicopetal), (Tastermarkierung zufällig versagt); Unten: Seitenableitung von  $Zn$  in  $ZnSO_4$ , überschichtend Natriumazetat +  $ZnSO_4$  V. 141. Front: positiv (apicopetal) (Tastermarke  $E_2$  zufällig verfrüht,  $E_2$  verspätet).

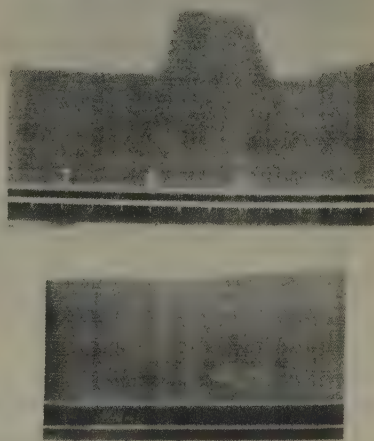


Fig. 6. Oben: Direktableitung von ( $Ag + AgCl$ ) in reinem Natriumazetat V. 220. Front positiv (apicofugal). Unten: Seitenableitung von  $Ag + AgCl$  in  $NaCl$ , überschichtend reines Natriumazetat V. 33. Front positiv (apicofugal).

Fig. 7. Oben: Direktableitung von  $C$  in reinem Natriumazetat V. 341. Front negativ (apicofugal). Unten: Seitenableitung von  $C$  in  $NaCl$ , überschichtend reines Natriumazetat V. 101. Front positiv (apicopetal).

im ersteren Falle negativ (mit eben nur angedeutetem positivem Vorschlag), hingegen im letzteren positiv mit scheinbar sehr tragem Verlauf.

Als zweite Form indirekter Ableitung wurde die Zwischenschaltung einer mit einem bestimmten Elektrolyt benetzten Tonschicht — im allgemeinen Modellierten, mit  $\text{NaCl}$  oder  $\text{ZnSO}_4$  angemacht, nur gelegentlich Plättchen von gebranntem Ton, welche sich mit der darüberstehenden Ableitungslösung imbibierten — im Stutzenende und die Aufbringung einer nicht erstarrenden Salzlösung verwendet, in welche endlich die feste Elektrode tauchte. Das Ergebnis war auch hier ein unzweifelhaftes, wenn auch die Voltzahlen im allgemeinen noch niedriger waren als bei der einfachen Form der Seitenableitung durch Überschichtung. Auch ergaben sich — selbst für eine und dieselbe Solidelektrode, so für Zink wie für Kohle — charakteristische Verschiedenheiten bereits im Ladungssinn der Anfangsphase der Potentialschwankungen je nach dem zur Benetzung der Tonschicht wie der Solidelektrode selbst verwendeten Elektrolyten. Diese Komplikation gestattet keine kurze Formulierung, vielmehr sei einerseits auf die 3.—7. bzw. 4.—5. Spalte der Schemata I, II, III verwiesen. Andererseits seien einige charakteristische Ausschnitte von Registrierschleifen geboten, welche in möglichst vielseitiger Variation die Bedeutung der Art der Schmelze (rein oder mit  $\text{NaCl}$  oder  $\text{ZnSO}_4$  belastet), des Benetzungselektrolyten ( $\text{NaCl}$  oder  $\text{ZnSO}_4$ ) der Tonschicht, des Überschichtungselektrolyten ( $\text{NaCl}$  oder  $\text{ZnSO}_4$ ), endlich der Qualität der Solidelektrode ( $\text{Zn}$  oder  $\text{C}$ ) behandeln. Als erstes Beispiel für Seitenableitung mit Tonzwischenschaltung sei der Vergleich geboten zwischen Seitenableitung durch  $\text{Zn} + \text{ZnSO}_4$  über Ton, benetzt mit  $\text{ZnSO}_4$  oder mit  $\text{NaCl}$ , von reinem Natriumazetat: in dem ersteren Falle bei Übereinstimmung im ableitenden Elektrolyten negative, im zweiten mit Nichtübereinstimmung positive Front (Fig. 8). Diesem Versuchspaar steht gegenüber ein solches mit Seitenableitung durch  $\text{Zn} + \text{NaCl}$  über Ton, benetzt mit  $\text{NaCl}$  oder  $\text{ZnSO}_4$ , von reinem Natriumazetat: Front ersterenfalls (mit Elektrolytgleichheit!) positiv, letzterenfalls (mit Elektrolytungleichheit) negativ (Fig. 9). — Vier weitere Beispiele behandeln das Verhalten von  $\text{Zn}$ -Ableitung aus einer mit  $\text{NaCl}$  belasteten Azetatschmelze, und zwar einerseits Seitenableitung wieder durch  $\text{Zn} + \text{ZnSO}_4$  über Ton, benetzt mit  $\text{ZnSO}_4$  oder mit  $\text{NaCl}$ : Front ersterenfalls (bei Elektrolytgleichheit) negativ, letzterenfalls (mit Verschiedenheit) positiv. Andererseits sei angeführt Seitenableitung durch  $\text{Zn} + \text{NaCl}$  über Ton, benetzt mit  $\text{NaCl}$  oder mit  $\text{ZnSO}_4$ : Front ersterenfalls (hier bei durchgängiger Elektrolytgleichheit) schwach positiv, letzterenfalls (hier bei



Elektrolytverschiedenheit) negativ. — Endlich sei noch das Verhalten von  $Zn$ -Ableitung aus einer mit  $ZnSO_4$  belasteten Azetatschmelze erwähnt und zwar bei Seitenableitung durch  $Zn + ZnSO_4$  über Ton +  $ZnSO_4$  oder +  $NaCl$ ; Front ersterenfalls (bei durchgängiger Elektrolytgleichheit) negativ, anderenfalls (bei Zwischenschaltung von  $NaCl$  im Ton zwischen  $ZnSO_4$  und  $ZnSO_4$ ) positiv, beidesfalls sehr träge; bei der

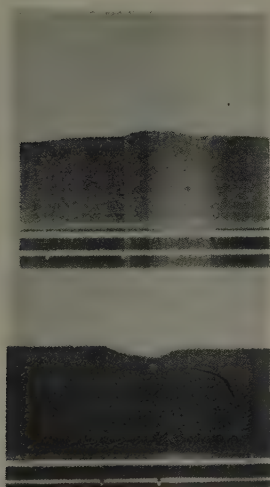


Fig. 8. Oben: Seitenableitung von  $Zn + ZnSO_4$ , Ton +  $ZnSO_4$  über reinem Natriumazetat. V. 447. Front negativ (apicofugal). Unten: Seitenableitung von  $Zn + ZnSO_4$ , Ton +  $NaCl$  über reinem Natriumazetat. V. 465. Front positiv (apicopetal).



Fig. 9. Oben: Seitenableitung von  $Zn + NaCl$ , Ton +  $NaCl$  über reinem Natriumazetat. V. 457. Front positiv (apicopetal). Unten: Seitenableitung von  $Zn + NaCl$ , Ton +  $ZnSO_4$  über reinem Natriumazetat. V. 449. Front negativ (apicofugal).

Elektrolytfolge  $ZnSO_4/NaCl/NaCl$  positive, bei der Elektrolytfolge  $ZnSO_4/ZnSO_4/NaCl$  negative Frontladung,

Andererseits sei das Resultat einfacher Übersichtung von Natriumazetat +  $NaCl$  mit  $NaCl$  und Ableitung durch ( $Ag + AgCl$ ) mit dem von Seitenableitung aus derselben Schmelze mit Ton +  $NaCl$  und ( $Ag + AgCl$ ) in Vergleich gesetzt: Frontladung ersterenfalls positiv mit ständig ansteigender Ladung an  $E_2$ , anderenfalls ebenso positiv, doch ohne solche Besonderheit (Fig. 10).

Besonderes Interesse verdienen endlich die Versuche mit seitlicher Ableitung durch Kohlenstäbchen über Tonzwischenschaltung. Auch

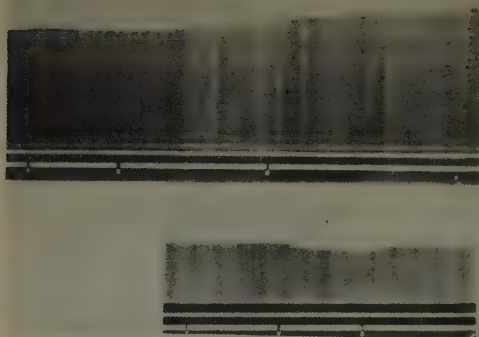


Fig. 10. Oben: Seitenableitung von ( $Ag + AgCl$ ) in  $NaCl$  überschichtend Natriumazetat +  $NaCl$ . V. 146. Front: positiv (apicopetal). Unten: Seitenableitung von ( $Ag + AgCl$ ). Ton +  $NaCl$  über Natriumazetat +  $NaCl$ . V. 223. Front: positiv (apicopetal).



Fig. 11. Oben: Seitenableitung von  $C + ZnSO_4$ , Ton +  $ZnSO_4$  über reinem Natriumazetat. V. 411. Front: negativ (apicofugal) — bei ständigem Absinken der Basis. Unten: Seitenableitung von  $C + ZnSO_4$ , Ton +  $NaCl$  über reinem Natriumazetat. V. 410. Front: positiv (apicopetal).

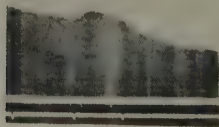


Fig. 12. Oben: Seitenableitung von  $C + NaCl$ , Ton +  $NaCl$  über reinem Natriumazetat. V. 335. Front: positiv (apicopetal). Unten: Seitenableitung von  $C + NaCl$ , Ton +  $ZnSO_4$  über reinem Natriumazetat, V. 416. Front negativ (apicofugal) mit langer Nachwirkung.

hier wurden Viererreihen an Versuchen mit Ableitung a) von reinem Azetat (Fig. 11 und 12), b) von durch  $\text{NaCl}$  belastetem Azetat (Fig. 13 und 14), c) von durch  $\text{ZnSO}_4$  belastetem Azetat ausgeführt. Zunächst (a) stehen Kohle in  $\text{ZnSO}_4$ , Ton mit  $\text{ZnSO}_4$  und Ton mit  $\text{NaCl}$  gegenüber: Front dort (Elektrolytgleichheit) negativ, hier (Elektrolytungleichheit) positiv (Fig. 11). Es folgt der Doppelversuch  $C + \text{NaCl}$  über Ton  $+ \text{NaCl}$  oder  $\text{ZnSO}_4$ : Front dort positiv, sehr trög hier negativ mit langer Nachwirkung an  $E_2$  (Fig. 12). Die Viererreihe (b) über Azetat

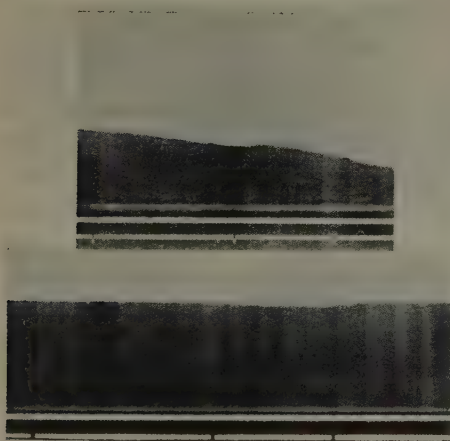


Fig. 13. Oben: Seitenableitung von  $C + \text{ZnSO}_4$ , Ton  $+ \text{ZnSO}_4$  über Natriumazetat  $+ \text{NaCl}$ . V. 398. Front: negativ (apicofugal), (bei ständigem Absinken der Basis). Unten: Seitenableitung von  $C + \text{ZnSO}_4$ , Ton  $+ \text{NaCl}$  über Natriumazetat  $+ \text{NaCl}$ . V. 393. Front: positiv (apicopetal).

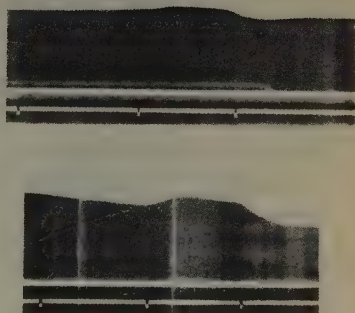


Fig. 14. Oben: Seitenableitung von  $C + \text{NaCl}$ , Ton  $+ \text{NaCl}$  über Natriumazetat  $+ \text{NaCl}$ . V. 396. Front: negativ (apicofugal). Unten: Seitenableitung von  $C + \text{NaCl}$ , Ton  $+ \text{ZnSO}_4$  über Natriumazetat  $+ \text{NaCl}$ . V. 417. Front: negativ (apicofugal), (bei ständigem Absinken der Basis).

$+ \text{NaCl}$  ergab für  $C + \text{ZnSO}_4$  über Ton mit  $\text{ZnSO}_4$  Negativität, über Ton mit  $\text{NaCl}$  Positivität und auffallend trögem Verlauf (Fig. 13); hingegen für  $C + \text{NaCl}$  über Ton mit  $\text{NaCl}$  wie Ton mit  $\text{ZnSO}_4$  beidemale Negativität, letzterenfalls mit langdauernder Nachwirkung an  $E_2$  (Fig. 14). — Endlich (c) zeigte Seitenableitung von Azetat  $+ \text{ZnSO}_4$  durch Elektroden  $C + \text{ZnSO}_4$  über Ton  $+ \text{ZnSO}_4$  oder  $\text{NaCl}$  dort negative (relativ flink), hier positive Front (sehr trög) — hingegen durch Elektroden  $C + \text{NaCl}$  über Ton  $+ \text{NaCl}$  starke Positivität, über Ton  $+ \text{ZnSO}_4$  schwache Negativität — beidemale mit trögem Verlauf.

Die bei Ableitung durch Zink wie durch Kohle beobachteten Einwirkungen der zwischengeschalteten Elektrolyte gestatten unter Vergleich mit den Effekten direkten Kontaktes folgende Zusammenfassung. Bei Zinkableitung läßt Überschichtung mit  $ZnSO_4$  den positiven Ladungssinn — wie bei direktem Kontakt — fortbestehen, ebenso Zwischenschaltung von Ton +  $NaCl$ , gleichgültig ob aus  $NaCl$ - oder  $ZnSO_4$ -Lösung und über reiner oder durch  $NaCl$  oder  $ZnSO_4$  belasteter Schmelze abgeleitet wird. Hingegen macht Zwischenschaltung von Ton +  $ZnSO_4$  den Ladungssinn in allen Fällen negativ. — Bei Kohleableitung läßt zwar Zwischenschaltung von Ton +  $ZnSO_4$  den negativen Ladungssinn wie bei direktem Kontakt fortbestehen, gleichgültig ob aus  $ZnSO_4$ - oder  $NaCl$ -Lösung und über reiner oder durch  $NaCl$  oder  $ZnSO_4$  belasteter Schmelze abgeleitet wird. Hingegen macht bereits Überschichtung mit  $NaCl$ , ferner Zwischenschaltung von Ton +  $NaCl$  den Ladungssinn in allen Fällen (mit einer Ausnahme) positiv. Diese (vermutlich nur scheinbare) Ausnahme betrifft die indirekte Ableitung aus mit  $NaCl$  belasteter Schmelze<sup>1)</sup>, bei welcher die für Zwischenschaltung von Ton +  $ZnSO_4$  deutliche negative Ladungsscheinbar fortbesteht bzw. vorwiegt.

Endlich wurde in einer dritten Gruppe von Versuchen an der einen Ableitungsstelle bloße Überschichtung, an der anderen hingegen Tonzwischenschaltung vorgenommen, ohne daß sich dabei etwas wesentlich anderes ergeben hätte als bei beiderseitiger Überschichtung oder beiderseitiger Tonzwischenschaltung. Auch Kombination von direkter und indirekter Ableitung wurde versucht. Als Beispiel letzterer Art sei die Kombination von Seitenableitung aus reinem Natriumazetat durch  $Zn + ZnSO_4$  auf Ton +  $NaCl$  und von Direktableitung durch  $Zn$  vorgeführt (Fig. 15 oben): während bei Erreichen von  $E_1$  eine schwache, träge, positive Ladung erfolgt, tritt an  $E_2$  eine starke, flinke solche ein. Die umgekehrte Anordnung (Fig. 15 unten) zeigt eine ausgiebige, rasch ansteigende, weiterhin scheinbar langsam wachsende positive Ladung an  $E_1$ , hingegen an  $E_2$  eine Minderung der (scheinbar) langsamen weiteren Zunahme der Ablenkung durch eine schwache, träge Positivladung — was durch zeichnerische (gestrichelte) Andeutung der »ungestörten« Kurve besser merkbar gemacht sei. Analoge Versuche, die durchweg die erwarteten Ergebnisse lieferten, wurden mit  $C + NaCl$  auf Ton +  $NaCl$  und Direktableitung mit  $C$  gemacht; doch sei auf eine weitere Häufung von Figuren verzichtet.

1) Eine Sonderstellung nimmt die mit  $NaCl$  (oder Silberazetat) belastete Azetatschmelze auch bei direkter Ableitung durch  $Ag/AgCl$ -Elektroden ein, und zwar im Sinne von negativer Frontladung — bei positiver solcher für reines Azetat.



Rückblickend auf diese etwas detailreiche Darstellung des Verhaltens bei seitlicher Ableitung und des Einflusses, welchen dabei die Art der Elektrolytzwischenschaltung auf Sinn und Verlauf der Potentialschwankungen erkennen läßt, muß allerdings offen zugegeben werden, daß sich vorläufig eine befriedigende Erklärung dieses Wechsels noch nicht geben läßt. Schon die unleugbar bestehende Kombination der Kristallisationsströme mit Diffusions-, Konzentrations-, Strömungs-<sup>1)</sup> sowie Thermopotentialen läßt eine solche nicht zu.

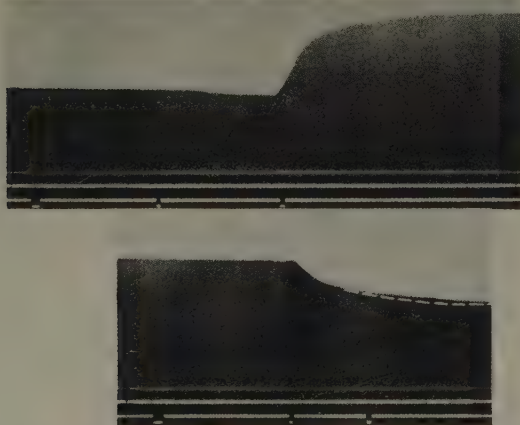


Fig. 15. Oben: Kombination von Seiten- und Direktableitung; und zwar von  $E_1$  Seitenableitung durch  $Zn + ZnSO_4$  auf Ton +  $NaCl$ , von  $E_2$  Direktableitung durch  $Zn$  in reinem Natriumazetat. V. 345. Front bei  $E_1$ : schwach positiv (apicopetal); bei  $E_2$ : stark positiv (apicofugal). Unten: Kombination von Direkt- und Seitenableitung; und zwar von  $E_1$  Direktableitung durch  $Zn$  in reinem Natriumazetat, von  $E_2$  Seitenableitung durch  $Zn + ZnSO_4$  auf Ton +  $NaCl$ . V. 344. Front bei  $E_1$ : stark positiv (apicopetal), bei  $E_2$ : schwach positiv (apicofugal) mit Strichelungskennzeichnung der der Ladung von  $E_1$  allein entsprechenden Kurve.

Jedenfalls hat es sich durch unser sehr reiches Beobachtungsmaterial, von dem nur ein kleiner Teil bildlich vorgeführt werden konnte, gezeigt, daß es möglich ist, nicht bloß bei direkter, sondern auch bei indirekter Ableitungsweise — ohne daß also die Erstarrungsfront die festen Elektroden erreicht, somit bei bloßer Ableitung von der Grenzfläche einer übersättigten Lösung durch nicht erstarrende Elektrolyt-

1) Die beim Auskristallisieren einer Schmelze auftretenden Strömungen, welche sich besonders bei Zusatz einer feinen Suspension, beispielsweise von Tusche, unter dem Mikroskop gut beobachten lassen, verdienen noch ein genaueres Studium.

lösungen, in welche erst feste Elektroden hineinreichen, Potentialschwankungen beim Auskristallisieren abzuleiten und dadurch deren Zurückführung auf eine primäre Produktion elektrischer Energie bei dieser Zustandsänderung zu sichern.

### C. Deutung der beobachteten zonalen Kristallisationspotentiale.

Die früher orientierend mittels Saitengalvanometers, nunmehr detailliert mittels Kapillarelektrometers beobachteten Kristallisationspotentiale berechtigen m. E. die nachstehende zusammenfassende Auffassung zu entwickeln. Die auf örtliche Impfung durch einen an Form oder besser an Raumgitter und Kristallstruktur spezifischen Keim erfolgende Kristallisation einer übersättigten Lösung ist mit Entbindung elektrischer Energie verknüpft, welche nicht bloß zu einer Ladung der Erstarrungsfront selbst, sondern auch zu einer schichtweisen Ladung in deren Umgebung, und zwar sowohl hinter, als anscheinend auch vor der Front führt. Es erfolgt somit beim radiären Fortschreiten der Kristallisation ein Auftreten von Schichtpotentialen, welche bei direkter Ableitung durch eine feste Elektrode wie bei indirekter Ableitung durch zwischengeschaltete Elektrolyte — über die Schmelze hinaus sich verbreitend — zu »Kristallisations«-Strömen führten. Wenigstens unter geeigneten Umständen lassen sich eine Vorzone, eine Grenz- oder Kontaktzone und Binnenzonen im Magma unterscheiden. Verbindung einer eben erreichten Stelle mit einer noch unveränderten liefert die erste Stromphase (evtl. Stromserie); Verbindung einer erst später erreichten Stelle mit einer bereits erstarrten eine zweite Stromphase (evtl. Stromserie), von denen die zweite den Ablauf der ersteren stören kann, jedoch (weitgehend) ein Spiegelbild der ersteren darstellt — allerdings ohne Störung ihres späteren Ablaufes: nur die gewählte bipolare Ableitungsform läßt die beiden Stromserien als von gegensätzlichem Sinn erscheinen, was leicht irreführen mag. Der Beginn der Potentialschwankungen scheint, wenigstens in gewissen Fällen, schon kurz vor Erreichen der ableitenden Elektrode durch die Kristallisationsfront gelegen zu sein. Beim Auskristallisieren kombiniert sich somit Äußerung elektrischer Vektorialität oder Bildung von Schichten elektrischer Ladung mit Äußerung morphotischer Vektorialität, d. h. »Verzinkung« (und dadurch mit räumlich orientierter Flächenausbildung, Lichtbeeinflussung u. a.) der zueinander passenden Raumgitter und Kristallstrukturen. Grundlage dafür gibt m. E. ab die Trennung der als flüssige Kristalle auffaßbaren Lösungsteilchen vom Lösungswasser. Bei der Kristallogenese wird sozusagen die räumliche Zonalität des Kristalles vorge-

zeichnet, welche durch »Verzinkung« der Teilchen morphotisch erfüllt und festgelegt wird. Ob das Auftreten räumlich orientierter Schichtladungen in der Mutterlauge und im Magma eine Bedeutung für das orientierte Wachstum der Kristalle hat, muß dahingestellt bleiben.

Mit diesem allgemeinen Ausblick mag der kleine Beitrag ausklingen, den ein physiologischer Outsider dank »erblicher Belastung« der ihm von Kindheit auf teuren Mineralogie und Kristallographie widmet!

#### IV. Zusammenfassung.

1. In fortgesetzten Beobachtungen wird die prinzipiell unbegrenzte Haltbarkeit übersättigter Lösungen oder Schmelzen von Natrium- oder Kaliumazetat, von unterschwefligsaurem Natron, von Salol, von Kalialaun und Chromalaun bei Fernhalten von form- oder besser an Raumgitter und Kristallstruktur spezifischen Keimen bestätigt — zugleich ihre Unempfindlichkeit gegen Einbringung beliebiger »nicht-infektiöser« Objekte, besonders fremdartiger Kristalle oder Partikel, oder gegen Beimengung anderer übersättigter Lösungen bzw. Schmelzen, wobei Infektion für die eine die andere unverändert läßt. Auch gegen heteromorphe Kristalle anderer Hydratstufen derselben Substanz verhält sich eine Schmelze von Natriumazetattrihydrat »immun«. Analoge nicht-infektiöse Abscheidungen wurden an Alaunschmelzen beobachtet.

2. Als eine besondere Methode der Infizierung von übersättigten Lösungen hat sich die »Impfung durch die Glaswand«, d. h. die Veranlassung von Kristallabscheidung durch Trennung von dem durch lokale Abkühlung (Äthylchlorid, Kohlensäure) ausfrierenden Wasser bewährt: von dem so geschaffenen Keim aus breitet sich die Erstarrung in der mitgeköhlten Zone langsamer, in der nicht oder weniger abgekühlten rascher aus. Beim Chromalaun erfolgt beim Auskristallisieren der grünen Schmelze eine Änderung der Lichtabsorption im Sinne von Umschlag in rosenrot bis rotviolett. Zur Beobachtung der nicht-infektiösen Kristalle in einer Schmelze wird eine geeignete Küvette angegeben, welche auch ein Rückgängigmachen von Erstarrung durch Erwärmen gestattet.

3. In Ergänzung des früheren Nachweises von Kristallisationsströmen mittels Saitengalvanometers wurden die Kristallisationspotentiale eingehend mittels Kapillarelektrometers studiert. Dabei wurde einerseits direkte Ableitung durch eintauchende Solidelektroden verwendet, wobei Metall in reinem Natriumazetat eine positive, Kohle hingegen eine negative Anfangsladung (mit angedeuteter positiver Vorzacke) ergab und Beimengung anderer Elektrolyte (»Belastung der Schmelze«) zu charakteristischen Komplikationen führte.

Andererseits aber gelang der Nachweis von Kristallisationspotentialen auch durch indirekte, seitliche Ableitung, indem die Schmelze entweder einfach mit einer nichterstarrenden Elektrolytlösung überschichtet und in diese Solidelektroden eingesenkt wurden. Oder es wurde eine Tonschicht (mit Kochsalz oder mit Zinksulfat benetzt) zwischen Schmelze und nicht erstarrender Elektrolytlösung mit eintauchenden Solidelektroden eingeschaltet. Auch Kombinationen von direkter und indirekter Ableitungsweise oder von beiden Formen indirekter wurden geprüft. Je nach Qualität der Solidelektroden, der Elektrolytlösung und der Benetzung des Tones ergaben sich charakteristische Verschiedenheiten.

4. Auf Grund von sehr zahlreichen Registrierversuchen, aus denen eine Reihe charakteristischer Ausschnitte geboten werden, wird die Vorstellung des Auftretens einer Reihe zonaler Ladungen beim Fortschreiten der Kristallisation entwickelt, wofür primäre Elektrizitätsentwicklung als Folge der Änderung des Verhältnisses der Lösungsteilchen zum Wasser — nicht etwa bloße Reibe-, Rüttel- oder Thermoströme an den Solidelektroden — als Grundlage angenommen wird. Fehlen doch Potentialschwankungen, deren Beginn übrigens bereits kurz vor Erreichen der Solidelektroden zu liegen scheint, keineswegs bei Vermeiden einer Berührung der Kristalle mit den letzteren bzw. bei indirekter Ableitung. Es erfolgt somit eine Äußerung elektrischer Vektorialität oder Bildung von Ladungsschichten, welche sich über die erstarrende Schmelze hinaus ausbreiten bzw. angrenzenden Elektrolyten mitteilen, neben Äußerung morphotischer Vektorialität, d. h. neben »Verzinkung« der zueinander passenden Raumgitter und Kristallstrukturen. Die Grundlage dafür wird in der Trennung der als flüssige Kristalle auffaßbaren Lösungsteilchen vom Lösungswasser erblickt.

5. Eine Produktion von strahlender Energie — neben der sichergestellten Produktion von thermischer und elektrischer — ließ sich hingegen beim Kristallisationsvorgang nicht nachweisen.

Eingegangen 12. Dezember 1938.

---



## Quantitative röntgenographische Bodenuntersuchung.

Von J. Ch. L. Favejee, Wageningen (Niederlande).

Es wird ein Überblick über die Methoden der quantitativen röntgenographischen Analyse von Pulvern gegeben. Mit Hilfe der für synthetische Mischungen abgeleiteten Beziehung zwischen den Mengen der Komponenten und den Intensitäten ihrer Interferenzen wurden die Zusammensetzungen der Tonfraktionen einiger niederländischen Böden bestimmt.

Als Hilfsmittel bei der qualitativen Analyse hat die röntgenographische Methode nach Debye-Scherrer-Hull schon wiederholt Anwendung gefunden, besonders bei der Analyse von Mischungen, deren Komponenten chemisch nicht (z. B. Modifikationen) oder wenig (z. B. Silikate) verschieden sind.

Die quantitative röntgenographische Untersuchung wurde bisher verhältnismäßig wenig angewendet. Im wesentlichen war sie noch eine semiquantitative, und die Anwendung beschränkte sich auf die Beantwortung der Frage: Welche Menge eines Stoffes ist in einer Mischung noch nachzuweisen? Selbstverständlich ist die nachweisbare Menge von der benutzten Methodik und von der Natur des untersuchten Stoffes abhängig (siehe umstehende Tab. I).

Auch ist die wirklich quantitative röntgenographische Untersuchung von Pulvern noch wenig beschrieben worden:

Navias (18) bestimmt den Mullitgehalt in gebranntem keramischem Material;  
Grebe (13), Zwetsch und Stumpen (23): den Quarzgehalt in ungebranntem keramischem Material;

Nahmias (17): den Quarzgehalt in Kaolin;

Cox und Goodwin (8): die Zusammensetzung von Calcit-Aragonit-Mischungen;  
Buessem (6): den Gehalt an Tricalciumaluminat in Tricalciumsilikat;

Agafonova (4): die Zusammensetzung von Pyrolusit-Braunit-Mischungen und von Apatit-Aluminium-Mischungen;

Schäfer (22): das Verhältnis zwischen  $NaCl$  und  $KBr$  in einer Mischung und das Verhältnis zwischen  $CuAl_2$  und  $Al$  in  $Cu-Al$ -Legierungen.

Diese Untersuchungen gründen sich auf zwei prinzipiell verschiedene Methoden:

I. Man vergleicht das Diagramm der Mischung, deren Zusammensetzung bestimmt werden soll, mit Diagrammen synthetischer Mischungen [Navias (18), Cox und Goodwin (8)].

II. Man berechnet die Mengen der Komponenten aus den Intensi-

Tabelle I.

Beobachter	Untersuchtes Material	Nachweisbare Menge in %
Krüger und Nähring (16)	$NiO$ in $Ni$	2
Ebert und Cohn (9)	$MgO$ in einer Mischung mit $ZrO_2$	11
Nickel und Brandenberger (19)	Calcit in Mischungen mit Knochenasche	40
Jacob (14)	Montmorillonit in Ton	40
Noll (20)	Montmorillonit in Mischungen mit Kaolin und amorpher Kieselsäure	> 40
Jung (15)	Montmorillonit in Mischungen m. Quarz	> 15
Kolkmeier <sup>1)</sup>	Mischungen von $Cu$ - und $Sb$ -Pulver	$Sb$ : 1—2 $Cu$ : 3
	Mischungen von $NaCl$ - und $CaCO_3$ -Pulver	Beide Komponenten: 3
Brownmilller und Bogue (5)	Klinkerminerale in Zement:	
	$MgO$	2,5
	$CaO$	2,5
	$3CaO \cdot Al_2O_3$	6
	$3CaO \cdot SiO_2$	8
	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	15
Brandenberger (2)	$\beta$ - $2CaO \cdot SiO_2$	15
	$\alpha$ - $2CaO \cdot SiO_2$ neben $3CaO \cdot SiO_2$	30

täten ihrer Interferenzlinien. Hierbei sind drei Methoden zu unterscheiden:

a) Man bestimmt für die Komponente, deren Anteil in einer Mischung bestimmt werden soll, das Verhältnis der Intensitäten ihrer Reflexionen in dem Diagramm der Mischung und in dem der reinen Komponente [Grebe (13), Zwetsch und Stumpfen (23), Nahmias (17)].

Bei dieser Methode ist es notwendig, daß die Intensität des Primärbündels bei beiden Aufnahmen dieselbe ist oder daß das Verhältnis der Intensitäten konstant oder bekannt ist. Grebe, Zwetsch und Stumpfen verwenden dazu zwei Kameras — zu beiden Seiten des Röntgenrohres — von denen die eine die Mischung, die andere die reine Komponente enthält. Nahmias bringt die Mischung bzw. die Komponente auf einen Aluminiumdraht und benutzt die Intensität einer Aluminiumreflexion als Vergleichsintensität.

1) Herr Dr. N. H. Kolkmeier in Utrecht, Niederlande, gestattete mir freundlichst die Veröffentlichung dieser Daten, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche.

b) Man fügt der Mischung eine bestimmte Menge einer Bezugssubstanz zu und bestimmt aus den relativen Intensitäten die Gewichtsanteile der Komponenten [Buessem (6), Agafonova (1)].

c) Schäfer (22) berechnet das Mengenverhältnis zweier Komponenten aus dem Intensitätsverhältnis ihrer Reflexionen durch Verwendung der Formel für die Intensität der gebeugten Strahlung. Dies ist nur möglich bei Stoffen mit wenig komplizierten Gitterstrukturen.

Um den Einfluß der Differenzen zwischen der Absorption der Mischung und derjenigen der Komponenten zu beseitigen, bestimmen Grebe, Zwetsch und Stumpen die Gewichtsanteile mittels Präparaten mit verschiedenem Durchmesser und extrapolieren sie für den Durchmesser 0. Nahmias bringt die zu untersuchende Substanz in einer sehr dünnen Schicht auf einen Aluminiumdraht, so daß die Absorption vernachlässigt werden kann; Schäfer erreicht dies, indem er zur Verringerung der primären Extinktion ein sehr feines Pulver ( $< 10^{-5}$  cm) verwendet.

Gegen diese Methoden sind Einwände zu erheben:

Ad I. Wenn man die Zusammensetzung von Mischungen mit mehr als zwei Komponenten bestimmen muß, braucht man sehr viele synthetische Mischungen. Bei der praktischen Anwendung stößt man dann auf Schwierigkeiten.

Ad II. Die meisten der genannten Autoren setzen (stillschweigend oder ausdrücklich) voraus, daß die Menge einer Komponente in einer Mischung der Intensität ihrer Reflexionen proportional ist (Grebe, Zwetsch und Stumpen, Nahmias, Buessem). Nur Grebe versucht diese Voraussetzung auch theoretisch zu begründen.

Eigene Experimente mit Mischungen bekannter Zusammensetzung zeigten mir jedoch, daß man im allgemeinen keine Proportionalität zwischen der Menge einer Komponente und der Intensität ihrer Reflexionen voraussetzen darf. In Mischungen von Quarz, Muskovit, Kaolinit und Montmorillonit ergab sich dies besonders bei Quarz und Muskovit (Fig. 1 und 2). Die Abweichung von der linearen Beziehung (angegeben durch die punktierte Linie) ist bei der sehr starken 101 Reflexion ( $d = 3,34$ ) von Quarz sehr groß. Legt man seinen Berechnungen diese Linie zugrunde, so findet man, wenn man die Proportionalität zwischen Menge und Intensität voraussetzt, z. B. 30% Quarz, während der wirkliche Gehalt nur 13% beträgt. Verwendet man dagegen die Linien mit  $d$ -Werten bzw. 1,813, 1,537 und 1,371 Å, dann ist die wirkliche Menge größer als die lineare Beziehung zeigt (z. B. 35% statt 30%). Auch bei Muskovit sind die Abweichungen groß: bei der Linie mit einem  $d$ -Wert von 10,0 Å ergibt

sich z. B. 25% bei Annahme der linearen Beziehung gegenüber 40% in Wirklichkeit. — Agafonova erreicht bei Mischungen von Pyrolusit mit Braunit und von Apatit mit Aluminium ähnliche Resultate.

Bei derselben Substanz findet man also sowohl Linien, deren Intensität stärker zurückgeht als der Abnahme der Menge entspricht, als auch Linien, deren Intensität weniger stark abnimmt.

In einigen Fällen ist das Verhältnis zwischen Menge und Intensität nahezu linear (Kaolinit und Montmorillonit, Fig. 3 und 4), aber aus den genannten Beispielen (Quarz und Muskovit) ist ersichtlich, daß man im

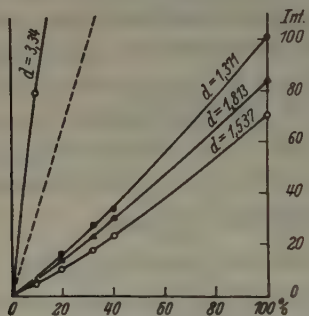


Fig. 1. Quarz.

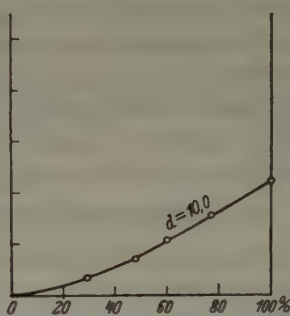


Fig. 2. Muskovit.

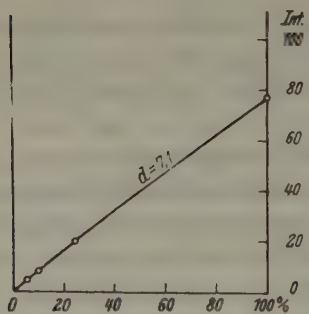


Fig. 3. Kaolinit.

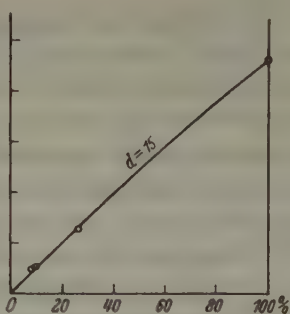


Fig. 4. Montmorillonit.

allgemeinen von Proportionalität nicht reden darf. Es ist also notwendig die Beziehung zwischen der Menge eines Stoffes und der Intensität seiner Interferenzlinien mittels synthetischer Mischungen für jeden Fall experimentell zu bestimmen.

Wenn man das Diagramm einer Mischung mit den Diagrammen der Komponenten vergleichen will, ist es, wie schon unter IIa bemerkt wurde, notwendig, daß die Intensität des Primärbündels bei den Auf-



nahmen immer dieselbe ist, oder daß das Verhältnis der Intensitäten konstant oder bekannt ist. Durch Verwendung der Interferenzen einer Bezugssubstanz (Aluminium) als Vergleichsintensitäten wird bei den Methoden von Nahmias, Buessem und Agafonova diese Schwierigkeit beseitigt. Meiner Meinung nach können diese Methoden nur verwendet werden bei einfachen Mischungen von Substanzen, deren Diagramme wenig Interferenzen zeigen; sie sind aber nicht allgemein verwendbar und keinesfalls bei der Bodenuntersuchung. Bei diesen komplizierten Mischungen niedrigsymmetrischer Stoffe fallen schon so viele Linien ganz oder zum Teil zusammen, daß für die quantitative Bestimmung einer Komponente meistens nur eine einzige Linie verwendet werden kann: daher ist es unerwünscht, die Anzahl der zusammenfallenden Linien durch Zusatz einer Bezugssubstanz noch zu vergrößern. Obwohl völlige Konstanz der Intensität des Primärbündels während der Aufnahme mehrerer Diagramme natürlich nicht möglich ist, habe ich festgestellt, daß die etwaigen Fehler so gering sind, daß sie die Resultate nicht merklich beeinflussen. Folgende Methode, die diese möglichen Fehler ganz beseitigt, wäre vorzuziehen:

Bei Anwendung von kreisförmigen Blenden und einem Präparat mit kleinerem Durchmesser, als das auf dieses auftreffende Röntgenbündel hat, zeigt ein hinter der Kamera sich befindender fluoreszierender Schirm einen kreisförmigen Lichtfleck, der aus zwei Segmenten besteht, die von der Strahlung, welche am Präparat seitlich vorbeigegangen ist, herrühren und die durch den Teil des Bündels, welcher das Präparat durchdringt, getrennt werden. Das Röntgenbündel wird, nachdem es auf geeignete Weise abgeschwächt ist, auf einem photographischen Film (von derselben Sorte, wie sie für die Debye-Scherrer-Aufnahme verwendet wird) abgebildet. Nachdem man die beiden Aufnahmen unter gleichen Umständen entwickelt und fixiert hat, ergibt sich nun ein richtiges Maß nicht nur für die primäre Intensität, die für die Aufnahme benutzt ist, sondern auch für die Absorption des Präparates.

In diesem Zusammenhang möchte ich auch hinweisen auf die Methode, die Brindley und Spiers (4) für den Intensitätsvergleich verwenden. Bei dieser Methode werden das Diagramm der Mischung und jenes der einzelnen Komponenten auf denselben Film aufgenommen. Zu diesem Zweck hatte man beide Präparate übereinander gestellt und mit dem Film auf und nieder bewegt, so daß sie abwechselnd bestrahlt wurden. Hierdurch werden Schwankungen in der Intensität des Primärbündels ausgeglichen.

### Experimentelles.

Der Zweck vorliegender Arbeit war die Zusammensetzung der Tonfraktionen einiger niederländischen Böden quantitativ zu bestimmen. Da diese Fraktionen meistens Quarz, Muskovit, Kaolinit und Montmorillonit enthalten [Favejee (11), Edelman, van Baren, Favejee (10)], ist auch für diese Minerale die Beziehung zwischen der Intensität ihrer Reflexionen und dem Prozentsatz experimentell zu bestimmen. Um den Einfluß der Korngröße soweit als möglich zu beseitigen, war es notwendig, daß die Teilchen in den synthetischen Mischungen von gleicher Größe wie in den Tonfraktionen waren, also  $< 2 \mu$ . Zur Aufbereitung der Mineralfraktionen wurden Quarzmehl »Kahlbaum«, Muskovit von Miask (Ural), Kaolinit von McNamee Mine near Langley (South-Carolina) und Montmorillonit von Algerien verwendet. Die Fraktionen  $< 2 \mu$  wurden durch Schläm-  
mung erhalten (von Quarz  $< 1\frac{1}{2} \mu$ ) und über einer gesättigten Lösung von  $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$  getrocknet [die Lage der Basisinterferenz von Montmorillonit ist von dem Wassergehalt abhängig: der  $d$ -Wert wechselt von 10 bis ungefähr 18 Å. Damit diese nicht mit der Interferenz von Muskovit ( $d$ -Wert 10,0) zusammentrifft, darf man das Präparat nicht stark trocknen. Eine gesättigte Lösung von  $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$  mit einer relativen Wasserdampfspannung von 44% bei Raumtemperatur ist zu diesem Zweck sehr geeignet]. Die abgewogenen Mengen der Mineralfraktionen wurden gemischt, mit Wasser befeuchtet und abermals gemischt. Sodann wurden die Mischungen über einer gesättigten Lösung von  $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$  getrocknet und abermals sorgfältig gemischt.

Bei den Aufnahmen der Minerale und der Mischungen [die Methodik ist beschrieben unter (11)] wurde immer dieselbe Keesomkapillare verwendet. Auch die übrigen Bedingungen (Expositionszeit, Filmsorte usw.) waren immer dieselben. Die Füllungsweise der Kapillare könnte bei der hier angewendeten Methodik die Aufnahmen beeinflussen. Da die Abweichungen von den Kurven (Fig. 1—4) nicht größer sind als die Fehler, welche bei der Intensitätsbestimmung gemacht werden können ( $\pm 10\%$ ), hat die Füllungsweise offenbar keinen großen Einfluß gehabt.

Welche Linien für die Bestimmung der Menge einer Substanz in einer Mischung in Betracht kommen, ist abhängig von den anderen Komponenten. Nur solche Interferenzen sind verwendbar, welche die der anderen Komponenten nicht überdecken (es sei denn, daß die Intensitäten dieser Linien schwach sind im Vergleich mit den Linien der Komponente, deren Gewichtsanteil bestimmt werden soll). Zur Erzielung einer genügenden Genauigkeit müssen die Intensitäten dieser Reflexionen mäßig stark sein.

In Mischungen von Quarz, Muskovit, Kaolinit und Montmorillonit [für die Intensitäten und die  $d$ -Werte der Interferenzen sei verwiesen nach (11)] sind von den letzten drei Mineralen nur die Basisinterferenzen verwendbar ( $d$ -Werte bzw. 10,0, 7,1 und 15 Å). Bei Quarz fällt nur die Linie mit einem  $d$ -Wert = 1,371 nicht mit anderen Linien zusammen. Die Linien mit  $d = 1,813$  und  $d = 1,537$  können jedoch gleichfalls verwendet werden, weil die Intensitäten der mit diesen Linien zusammenfallenden Interferenzen von Muskovit und Kaolinit so schwach sind, daß sie die Intensitäten der Quarzlinien nicht merklich beeinflussen können. Die Intensität der stärksten Quarzlinie ( $d = 3,34$ ) ist so stark, daß diese Linie nur bei einem geringen Quarzgehalt ( $< 15\%$ ) mit der erforderlichen Genauigkeit gemessen werden kann.

Die Absorption der bei dieser Arbeit verwendeten Präparate der Minerale und der Mischungen ist gering, weil Teilchen  $< 2\mu$  verwendet werden und der Durchmesser der Kapillare gering ist (nämlich 0,5 mm, Wandstärke 0,01 mm). Dies ergibt sich deutlich aus den Diagrammen: die Schwärzung der Linien ist, sogar bei Linien mit kleinen  $\theta$ -Werten, völlig homogen; bei merklicher Absorption ist die Intensität der an der Oberfläche des Präparates reflektierten Strahlung größer als die Intensität der Strahlen, die vom Inneren des Präparates reflektiert werden. Auch wenn die Absorption an sich nicht vernachlässigbar wäre, so sind immerhin wohl die Differenzen in der Absorption der verschiedenen Minerale und deren Mischungen zu vernachlässigen.

Für die Bestimmung der Intensitäten der Interferenzlinien wurde eine Schwärzungsskala verwendet. Um diese Skala herzustellen, wurde ein Film (von derselben Sorte, wie sie für die Pulveraufnahmen verwendet wurde) an 31 Stellen — an jeder Stelle während einer bestimmten Zeit — mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung, welche durch einen schmalen Spalt abgeblendet wurde, belichtet. Die Breite des Spaltes ist so gewählt, daß die Spaltbilder etwa die gleiche Breite wie die Interferenzlinien haben. Die Expositionszeit wächst mit dem Faktor 1,2 und beträgt für das schwächste Bild 1,7 Sek., für das stärkste 396 Sek.

Beim Vergleich der Interferenzen auf der Debye-Scherrer-Aufnahme mit den Linien der Skala mittels eines Vergleichsokulars von Zeiß [siehe (11)] kann man die Intensitäten der Interferenzen bestimmen, da diese den Belichtungszeiten der gleichgeschwärmten Spaltbilder proportional sind. Bei dieser Intensitätsmessung ist die diffuse Schwärzung, besonders bei den Tonaufnahmen, nicht ohne Einfluß. Es ist daher notwendig, Film und Skala ungleich zu beleuchten, so daß sie im Gesichtsfeld gleiche Helligkeit haben (Messungen an Schwärzungsskalen ohne

und mit Grundschleier haben mir gezeigt, daß der Einfluß des Grundschleiers auf diese Weise beseitigt wird).

Infolge der geringen Absorption ist die Breite der Linien, die für die quantitative Bestimmung verwendet werden, nahezu konstant. Dadurch ist es von geringer Bedeutung, ob man die maximale oder die integrale Schwärzung der Linie für die Intensitätsmessung benutzt. Eine Intensitätsmessung mit einem Photometer ist also nicht vorzuziehen und es ist fraglich, ob die Vorteile folgende Nachteile aufwiegen: 1. Die infolge des groben Korns der Röntgenfilme entstehenden Unregelmäßigkeiten in den Photometerkurven. 2. Der Umstand, daß nur geringe Schwärzungen für Photometrierung verwendbar sind.

Mit Hilfe der für synthetische Mischungen abgeleiteten Beziehung zwischen den Mengen der Komponenten und den Intensitäten ihrer Interferenzen wurden die Zusammensetzungen der Tonfraktionen einiger niederländischen Böden bestimmt (Tab. II; die Grenzen der angegebenen Mengen entsprechen der Genauigkeit der Intensitätsmessung). Die Tonfraktionen wurden in derselben Weise wie die synthetischen Mischungen getrocknet.

Tabelle II.

	Gewichtsprozente:					
	Quarz	Muskovit	Kaolinit	Mont- morillonit	Gesamt	
<hr/>						
Meerestone						
Bellingwolde	29—34	27—30	9—11	5—6	70—81	
Bijleveldpolder	17—20	32—36	6—7	6—7	61—70	
Wieringermeer (alt)	15—18	28—31	5—6	3—4	51—59	
Negenboerenpolder (alter Schlamm)	12—14	33—37	6—7	15—18	66—76	
Negenboerenpolder (neuer Schlamm)	11—13	40—45	9—10	17—21	77—89	
Poppendamme	11—13	32—36	5—6	11—13	59—68	
Panserpolder (Grodén)	9—11	36—40	5—6	10—12	60—69	
Schlamm aus Meerwasser	8—10	27—30	6—7	4—5	45—52	
Meeresschlamm (Watt)	8—10	24—28	7—8	10—12	49—58	
Flußtone						
Biesbos	Maas-Tone	18—21	28—31	5—6	3—4	54—62
Echt		15—18	23—27	5—6	7—9	50—60
Hedel		11—13	32—36	5—6	3—4	51—59
Schlamm aus Rheinwasser		6—8	28—31	5—6	2—3	41—48
Lehm (Eindhoven)		16—19	51—58	6—7	0	73—84
Walkerde		10—12	25—28	Sp.	42—50	77—90



### Diskussion der Ergebnisse.

Die bodenkundliche Bedeutung der Zusammensetzungen dieser Tonfraktionen wird an anderer Stelle [Favejee (12)] besprochen werden. Hier möchte ich auf eine aus dieser Tabelle ersichtliche Merkwürdigkeit hinweisen: die Zusammensetzung zeigt meistens ein bedeutendes Defizit. Aus dem Auftreten dieses Defizits könnte man schließen, daß nicht-kristallisiertes Material anwesend sein müßte; meiner Meinung nach wäre indessen diese Folgerung nicht richtig. Ein derartig hoher Gehalt an amorphem (glasartigem) Material würde sich sicher in den Diagrammen zeigen; »amorphe Ringe« sind aber nicht zu erkennen (siehe S. 268). Mir scheint es wahrscheinlicher, daß das Defizit seine Ursache in der Feinheit der Primärteilchen in den Tonfraktionen hat. Wenn man Aufnahmen von Präparaten verschiedener Kristallitgröße [z. B. von  $MgO$ , Randall (21)] betrachtet, so sieht man, daß bei abnehmender Teilchengröße die maximale Intensität der Reflexionen stark abnimmt, und zwar stärker, als es der Linienverbreiterung entspricht, mit anderen Worten: bei abnehmender Teilchengröße tritt Verringerung der totalen Intensität auf [Brentano (3)]. Da eine Linienverbreiterung bei den Tonaufnahmen kaum bemerkbar ist, tritt offenbar bei abnehmender Teilchengröße die Intensitätsverringering hier eher auf als die Linienverbreiterung.

Im Zusammenhang mit dieser anomalen Intensitätsverringering muß auf die Korngrößenverteilung der bei den synthetischen Mischungen verwendeten Mineralfractionen hingewiesen werden. Bei Kaolinit und Montmorillonit wurde das in der Natur aufgefundene Material geschlämmt, während die Proben von Quarz und Muskovit aus grobem Material durch mechanische Bearbeitung und nachheriges Schlämmen hergestellt wurden. Muskovit ist sehr schwer zu pulvern, so daß es wahrscheinlich ist, daß die auf diese Weise erhaltene Fraktion  $< 2\mu$  relativ mehr grobe Teilchen enthalten wird als eine Tonfraktion.

Obwohl es notwendig ist, daß die Teilchen klein sind (zur Verringerung der Extinktion), ergibt sich aus dem Vorhergehenden, daß gerade bei sehr geringer Teilchengröße eine anomale Intensitätsverringering auftritt. Diese wird im allgemeinen nicht für alle Reflexionen einer Substanz dieselbe sein, sondern ist abhängig von der Form der Teilchen. Gerade bei den glimmerartigen Mineralen wird diese Intensitätsverringering einen großen Einfluß haben können, besonders bei den Basisinterferenzen. Für die quantitative Bestimmung der Glimmer müßte man also Interferenzen verwenden, deren Intensitäten von der Teilchengröße am wenigsten abhängig sind, also die Prismeninterferenzen. Leider sind diese für Inten-

sitätsmessungen nicht geeignet, da diese Interferenzen — infolge des analogen Baues der Glimmerminerale — praktisch dieselben  $d$ -Werte haben, so daß die Linien nicht getrennt beobachtet werden können. Verwendet man also die Basisinterferenzen der Glimmer, so kann man erwarten, daß gerade diese Minerale das Defizit verursachen. An anderer Stelle [Favejee (12)] wird hierauf näher eingegangen.

Wenn diese vorgehende Erklärung richtig ist, werden die Defizite in der Zusammensetzung bei abnehmender Teilchengröße zunehmen müssen. Bei der Untersuchung zweier Tonfraktionen (schwerer Tonboden und Geschiebelehm)<sup>1)</sup>, welche durch Zentrifugieren in drei Unterfraktionen zerlegt wurden, zeigte sich, daß dies in der Tat der Fall war [näheres über die Untersuchung dieser Fraktionen findet man in: Favejee (12)].

»Amorphe Ringe« konnten selbst auf einer Aufnahme der feinsten Fraktion ( $< 0,06 \mu$ ) nicht beobachtet werden. Auch auf Grund des Vorstehenden ist es nicht wahrscheinlich, daß nicht-kristallisierte Substanzen in großer Menge anwesend sind. Doch darf die Möglichkeit ihrer Anwesenheit nicht ganz ausgeschlossen werden: darauf deutet das Auftreten einer Schwärzung um den Durchstoßpunkt des Primärstrahles (»Gasinterferenz«) auf den Aufnahmen der Fraktionen  $< 0,16 \mu$ . Daß es sich dabei wirklich um eine Gasinterferenz handelt, geht aus der Tatsache hervor, daß die Schwärzung nach Behandlung der Fraktionen mit  $0,05 \text{ } n\text{-KOH}$  verschwunden ist. Die diffuse Schwärzung, der Grundscheier, der auf den meisten Tonaufnahmen bemerkt wurde, ist nach dieser Behandlung nicht verschwunden; hieraus darf man schließen, daß der Grundscheier nicht von amorpher (molekular-disperser) Substanz herührt [auch Correns (7) kommt zu dieser Folgerung.]

Es haben sich bei dieser Untersuchung zwei Tatsachen ergeben: erstens ändern sich die Intensitäten bei synthetischen Mischungen nicht linear mit den Anteilen der Komponenten; zweitens ergeben natürliche Mischungen (Tonfraktionen), selbst wenn man sie mit synthetischen Mischungen vergleicht, ein Defizit in der Zusammensetzung. — Die Kristallitgröße spielt eine wichtige Rolle; wenn man also ein richtigeres Bild der mineralogischen Zusammensetzung erhalten will, ist es jedenfalls notwendig, auf die Korngrößenverteilung der Tonfraktionen und der synthetischen Mischungen zu achten und diese beiden nur zwischen engen Körnergrenzen zu vergleichen.

1) Herr Dr. D. J. Hissink, Direktor des Bodenkundlichen Institutes in Groningen (Niederlande), hat mir diese Fraktionen freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm zu besonderem Dank verpflichtet bin.

Herrn Prof. Dr. J. A. Prins, Direktor des Physikalischen Institutes der Landwirtschaftlichen Hochschule, spreche ich für seine wertvollen Hinweise bei dieser Arbeit meinen besonderen Dank aus.

### Literaturverzeichnis.

1. T. N. Agafonova, Quantitative Mineralogical X-ray analysis. C. R. Acad. Sci. URSS 16 (1937) 367.
2. E. Brandenberger, Die Anwendung röntgenometrischer Methoden in der Zementforschung. Schweizer Archiv 3 (1937) 239.
3. J. C. M. Brentano, The quantitative measurement of the intensity of X-ray reflections from crystalline powders. Proc. physic. Soc. 47 (1935) 932.
4. G. W. Brindley and F. W. Spiers, The measurement in absolute units of the intensities of X-ray reflections from crystalline powders. Proc. physic. Soc. 50 (1938) 17.
5. L. T. Brownmiller and R. H. Bogue, The X-ray method applied to a study of the constitution of portland cement. Amer. J. of Sci. 20 (1930) 241.
6. W. Buessem, Die quantitative Kristallanalyse nach dem Debye-Scherrer-Verfahren und ihre praktische Anwendung. Z. angew. Ch. 46 (1933) 68.
7. C. W. Correns, Die Tone. Geol. Rundschau 29 (1938) 201.
8. E. G. Cox and T. H. Goodwin, The quantitative analysis of calcite-aragonite mixtures by X-rays. J. Soc. chem. Ind. 52 (1933) 172.
9. F. Ebert und E. Cohn, Das System  $ZrO_2-MgO$ . Z. anorg. allg. Chem. 213 (1933) 324.
10. C. H. Edelman, F. A. van Baren, J. Ch. L. Favejee, Mineralogical Investigations of clays and clay-minerals. I. General discussion of the mineralogical composition of clays and qualitative X-ray analysis of some Dutch soils. Erscheint demnächst in "Mededeelingen der Landbouwhoogeschool" (Wageningen, Niederlande).
11. J. Ch. L. Favejee, Zur Methodik der röntgenographischen Bodenforschung. Z. Kristallogr. 100 (1939) 425.
12. J. Ch. L. Favejee, Mineralogical Investigations of clays and clay-minerals. II. Quantitative X-ray analysis of some Dutch soils. Erscheint demnächst in "Mededeelingen der Landbouwhoogeschool" (Wageningen, Niederlande).
13. L. Grebe, Eine Methode zur quantitativen Kristallanalyse durch Röntgenstrahlen. Z. techn. Physik 10 (1930) 428.
14. A. Jacob, U. Hofmann, H. Loofmann, E. Maegdefrau, Chemische und röntgenographische Untersuchungen über die mineralische Sorptionssubstanz im Boden. Beihefte zu den Z. des Ver. deutscher Chemiker »Angew. Chem.« und »Die chem. Fabrik« 21 (1935), Auszug in Angew. Chem. 48 (1935) 584.
15. H. Jung, Zur Kenntnis des Montmorillonits. Chem. d. Erde 11 (1937) 287.
16. F. Krüger und E. Nähring, Röntgenographische Untersuchung von passiven Metallen. Ann. Physik 84 (1927) 939.
17. M. E. Nahmias, Analyse cristalline quantitative au moyen des rayons X. Z. Kristallogr. 83 (1932) 329; Analyse des matières cristallisées au moyen des rayons X, Hermann & Cie, Paris 1936.

18. L. Navias, Quantitative determination of the development of mullite in fired clays by an X-ray method. *J. Amer. ceram. Soc.* 8 (1925) 296.
19. P. Niggli und E. Brandenberger, Die Bedeutung röntgenographischer Kristallstrukturuntersuchungen für die Medizin. *Acta Radiologica* 15 (1934) 350.
20. W. Noll, Synthese von Montmorilloniten. Ein Beitrag zur Kenntnis der Bildungsbedingungen und des Chemismus von Montmorillonit. *Chem. d. Erde* 10 (1936) 129. — Über das Vorkommen von Montmorillonit in einigen Zersetzungsprodukten von Basalten des westlichen Vogelsberges. *Chem. d. Erde* 11 (1937) 294.
21. J. T. Randall, The diffraction of X-rays and electrons by amorphous solids, liquids and gases, S. 30, Chapman & Hall, Ltd. London 1934.
22. K. Schäfer, Quantitative Kristallit-Röntgenanalyse. *Z. Kristallogr.* 99 (1938) 142.
23. A. Zwetsch und H. Stumpfen, Über ein Verfahren einer quantitativen Kristallanalyse durch Röntgenstrahlen in besonderer Anwendung auf keramische Fragen. *Ber. deutsch. Keram. Ges.* 10 (1929) 561.

Wageningen, Februar 1939. Geologisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule.

Eingegangen: 22. Februar 1939.

---



## Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

### The Interpretation of Laue Photographs in Terms of the Reciprocal Lattice. A Correction.

by Carleton C. Murdock,  
Physical Laboratory, Cornell University, Ithaca, N. Y.

In a recent article<sup>1)</sup> on the interpretation of Laue photographs in terms of the reciprocal lattice, I introduced the subject by the statement, "The advantages offered by the reciprocal lattice in the interpretation of X-ray diffraction data were first discussed by Ewald"<sup>2)</sup> The quotation given under<sup>3)</sup> is historically inaccurate as appears in an article<sup>3)</sup> recently published by Ewald himself. Properties of the reciprocal lattice have been in use for the discussion of X-ray diffraction problems since 1913<sup>4)</sup> 5) 6). In that year M. v. Laue discussed at the Solvay Congress the application of reciprocal vectors to the diffraction by crystals of any symmetry system. It is, however, true that the article by Ewald<sup>2)</sup> to which reference is made and in which the properties of "die Ausbreitungskugel" were discussed is essential to an understanding of my article.

---

1) C. C. Murdock, Z. Kristallogr. **99** (1938) 205.

2) P. P. Ewald, Z. Kristallogr. **56** (1921) 429.

3) P. P. Ewald, Z. Kristallogr. **98** (1936) 396.

4) P. P. Ewald, Physik. Z. **14** (1913) 465, 1038.

5) M. v. Laue, Solvay Congress, October, 1913, (published in 1921) Jahrbuch der Radioakt. u. Elektronik **11** (1914) 308. Ewald, in the footnote of the paper quoted sub 3) gives 1917 instead of 1914 as the year of publication of this volume **11**.

6) C. Runge, Physik. Z. **18** (1917) 509.

---

### Eingegangene Bücher:

- A. E. van Arkel, **Reine Metalle. Herstellung, Eigenschaften, Verwendung.** Berlin 1939. Verlag J. Springer. VIII, 574 Seiten mit 67 Abb.
- K. Beurlen, **Erd- und Lebensgeschichte.** Leipzig 1939. Verlag Quelle & Meyer. VIII, 462 Seiten. Mit 227 Abbildungen und 29 Tabellen.
- W. Bruhns und P. Ramdohr, **Petrographie.** Berlin 1939. Verlag W. de Gruyter. 447 Seiten (= Sammlung Götschen Nr. 173.)
- R. C. Evans, **An Introduction to Crystal Chemistry.** Cambridge 1939. At the University Press. XI, 388 Seiten.
- Lewis Leigh Fermor, **Garnets and their Role in Nature.** Calcutta 1938. 405 Seiten. (= Publication Nr. VI of the Indian Association for the cultivation of science.)
- F. Halla, **Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe. Eine Einführung für Ingenieure.** Leipzig. 1939. Verlag I. A. Barth. XV, 303 Seiten.
-

## Bücherbesprechungen.

**Enrico Fermi, Moleküle und Kristalle.** Übersetzung von Dr. M. Schön und Dr. K. Birus. Leipzig 1938, Joh. Ambr. Barth. 7 und 234 Seiten. Preis brosch. RM 18.50, geb. RM 20.—.

Es ist zu begrüßen, daß von Fermis klarem und inhaltsreichen Buch eine Übersetzung des 1934 erschienenen italienischen Originals herausgebracht worden ist. Das Buch zerfällt in die drei Hauptteile: Moleküle, Kristalle und Quantenstatistik, von denen der mittlere mit rund 50 Seiten der kürzeste ist. Fermis Buch gehört zu denen, die dem nicht-spezialisierten Leser ein Bild des Gegenstandes geben, das etwa zu gleichen Teilen als Beschreibung autoritativ hingenommen oder aus anderen Quellen begründet werden muß, und aus der Darstellung selbst verstanden werden kann. Der Leser wird mehr lernen, als er logisch versteht und der Kenner des Gebietes wird die Kunst bewundern, mit der in frischem Wagemut schwierige Zusammenhänge in einfachsten Ansätzen klar gemacht werden. So werden auf 34 Seiten über Kristallphysik die spez. Wärme, Gitterschwingungen, Ramaneffekt, Wärmeausdehnung und Wärmeleitung, Gitterenergie und optische Eigenschaften behandelt — jedes fesselnd und von einem modernen Standpunkt, aber naturgemäß nur als Skizze. Die Versuche der Übersetzer, die Fermische Darstellung zu kommentieren und zu systematisieren scheinen mir bei dem ganzen Charakter des Buches unnötig. Ewald.

**G. Stade und H. Staude, Mikrophotographie.** Leipzig 1939, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 8 und 202 Seiten, 164 Figg. im Text. Preis brosch. RM 11.80, geb. RM. 13.20.

Dies im Text und Ausstattung gleich anziehende Buch will ein Ratgeber für alle sein, die mit modernen Geräten Mikroaufnahmen herzustellen haben. Es erzieht zum Verständnis der Bedingungen, unter denen die Instrumente am günstigsten benutzt werden und ist deshalb auch für Benutzer zu empfehlen, die über weniger handliche und gut durchgebildete Instrumente verfügen, als die von den Verf. als Beispiele angeführten Erzeugnisse von Busch, Leitz und Zeiss. 12 Seiten sind überschrieben: »Mikroaufnahmen in polarisiertem Licht«, sie behandeln aber nur die Allgemeinheiten der Ortho- und Konoskopischen Mikroskopie ohne auf die Besonderheiten der Photographie einzugehen. Gleichwohl dürfte das Buch auch in den kristallographischen und mineralogischen Laboratorien dazu beitragen, die Güte der mikrophotographischen Aufnahmen und die Ausnutzung der vorhandenen Einrichtungen zu steigern. Ewald.

---

# Die Kristallstruktur von $ScF_3$ .

Von Werner Nowacki, Bern.

Die Kristallstrukturbestimmungen an den Verbindungen  $EuS$ ,  $EuF_2$ ,  $EuF_3$  und  $YF_3$  (2, 11, 13) bilden den Anfang einer Untersuchungsreihe, in deren Verlaufe der strukturelle Bau möglichst vieler, vor allem einfacher Verbindungen aller seltenen Erden abgeklärt werden soll. — Nachdem einerseits die  $AlF_3$ -Struktur (5), andererseits der Bauplan des kubischen  $YF_3$  (13) bekannt geworden sind, war es von Interesse, die Struktur des  $ScF_3$  zu bestimmen, um zu entscheiden, ob diese mehr zum  $AlF_3$ - oder mehr zum  $YF_3$ -Typ hinneigt oder einen selbständigen Typus darstellt, was allein auf Grund der Ionenradien ( $Al = 0,57 \text{ \AA}$ ;  $Sc = 0,83 \text{ \AA}$ ;  $Y = 1,06 \text{ \AA}$ ) der Grenzstellung des  $R_{Sc+3}$  wegen nicht zu deduzieren möglich war.

## 1. Herstellung.

Das Ausgangsmaterial zur Herstellung eines  $Sc$ -Salzes, die von G. Beck ausgeführt wurde, bildete das Mineral Thortveitit  $(Sc, Y, \dots)_2 Si_2O_7$  [vgl. (1)]. Eine  $Sc$ -Azetatlösung wurde mit Ammoniumfluorid behandelt; durch schwaches Glühen des entstandenen  $(NH_4)_3ScF_6$  erhielt man das  $ScF_3$  als weißes Pulver [vgl. auch (6–9, 15–16)].

## 2. Bestimmung der Gitterkonstanten.

Eine erste Pulveraufnahme zeigte breite Linien. Um bessere Kristalle zu erhalten, wurde das Pulver in einem  $Pt$ -Fingertiegel im elektrischen Ofen während 1h bei etwa  $1000^\circ$  getempert, worauf die Aufnahme sehr scharfe Linien zeigte. — Das Diagramm konnte, nachdem einige äußerst schwache Linien als  $Sc_2O_3$ -Linien erkannt worden waren ( $Sc_2O_3$ -Bildung beim Glühen und Tempern!) (vgl. unten), mit Hilfe der Hullschen Kurven einwandfrei rhomboedrisch indiziert werden und ergab durch Mittelung folgende Gitterkonstanten (vgl. Tab. 1):

hex. Achsen:  $a = 5,667 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,017 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,24$

rho. Achsen:  $a = 4,022 \pm 0,004 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89^\circ 34\frac{1}{2}'$ ,

also ausgesprochen pseudokubische Metrik. Zur Eichung war dem Präparat feinstes  $Ag$ -Pulver beigegeben worden.

## 3. Bestimmung der Raumgruppe.

Die Raumgruppe muß eine der sieben rhomboedrischen sein:  $C_3^4 - R3$ ,  $C_{3i}^2 - R\bar{3}$ ,  $C_{3v}^5 - R3m$ ,  $C_{3v}^6 - R3c$ ,  $D_3^7 - R32$ ,  $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$ ,  $D_{3d}^6 - R\bar{3}c$ .

Tab. I. Film 1938—63—S: Sc  $F_3$  + Ag. Cu  $K_\alpha$ -Strahlung, Ni-Filter (0,04 mm), 19 A, 30 kV, 720 min.,  
Kameraradius = 34,83 mm.

Nr.	I rel. gesch.	Sc $F_3$ , Ag od. beides	2s exp. mm	2s Ag theor.	hkl Ag	$\Delta =$ 2s exp. — 2s theor. Ag Sc $F_3$	2s Sc $F_3$ korr.	$\phi^\circ$ Sc $F_3$	$\sin^2 \theta$ exp.	$\sin^2 \theta$ ber.	HKIL hex.	hkl rho.
1	est +	Sc $F_3$	25,38			0,90	24,48	10° 59'	0,0363	0,0365,	0411	100
2	m-s	Sc $F_3$	35,79			0,88	34,91	45 43	0,0733 <sub>6</sub>	0,0726 <sub>6</sub>	1012	101
3	sst +	Ag	43,20	42,39	111	0,84				0,0737 <sub>3</sub>	1120	110
4	st	Ag	50,14	49,27	200	0,87						
5	st	Sc $F_3$	51,01			0,87	50,14	22 35	1475	1463 <sub>6</sub>	0222	200
6	sst	Sc $F_3$	57,29			0,83	56,46	25 25 <sub>6</sub>	1843	1819	1123	201
7	m-s	Sc $F_3$	63,22			0,79	62,43	28 06	2218 <sub>6</sub>	1840 <sub>4</sub>	1231	210
8	(m-st) +	Ag	72,42	71,68	220	0,74				2201	2132	211
9	m-st	Sc $F_3$	73,81			0,72	73,09	32 55	2953	2242	0330	
10	(m-st) +	Sc $F_3$	78,79			0,66	78,13	35 08 <sub>6</sub>	3316	2949	2240	220
11	ss	Sc $F_3$	83,74			0,60	83,14	37 25	3692	3294	0333	300, 212
12	st	Ag	86,68	86,40	311	0,58				3315	3141	221
13	m +	Ag	91,41	90,71	222	0,70				3676	1342	310
14	s +	Sc $F_3$	97,83			0,65	97,18	43 44	4779	4789	2351	320
15	s	Sc $F_3$	102,43			0,62	101,81	45 49	5143	5150	3252	321
										5161	1450	321, 231



Tabelle I (Fortsetzung).

16	Ag	109,48	108,91	400	0,57	0,39	116,16	52° 20'	6266	6243	1453	410, 322
17	m (b) $ScF_3$	116,55								6264	5051	232
18	Es $ScF_3$	121,41				0,27	121,14	54 34	6631	6625	0552	411
19	m <sup>+</sup> (b) $Ag$	123,31	123,08	334	0,23					6635	3360	330
20	m <sup>+</sup> (b) $Ag$	128,09	127,9	420	0,19							
21	m ( $\alpha_1$ ) $ScF_3$	134,35				0,14	131,21	59 02,5	7354	7349	2462	420
22	s <sup>-</sup> ( $\alpha_2$ ) $ScF_3$	134,84				0,13	131,68	59 15	7386	7385	2462	420
23	m ( $\alpha_1$ ) $ScF_3$	136,83				0,06	136,77	61 33	7730	7704	3363	421
24	s <sup>-</sup> ( $\alpha_2$ ) $ScF_3$	137,15				0,05	137,10	61 42	7752,5	7725	1561	421
25	st (b) ( $\alpha_1$ ) $Ag$	149,82	149,95	422	-0,13					7742	3363	421
26	m (b) ( $\alpha_2$ ) $Ag$	150,48	150,70,5	422	-0,22,5					7764	1561	421
27	m ( $\alpha_1$ ) $ScF_3$	155,15				-0,28	155,43	69 56,5	8842	8832	0660	422
28	s ( $\alpha_2$ ) $ScF_3$	156,95				-0,30	156,25	70 19	8865	8876	0660	422
29	m <sup>-</sup> ( $\alpha_1$ ) $ScF_3$	162,96				-0,39	163,35	73 30,5	9194	9197	3471	430
30	s ( $\alpha_2$ ) $ScF_3$	163,95				-0,40	164,35	73 57,5	9236	9242,8	3471	430
31	m ( $\alpha_1$ ) $ScF_3$	172,30				-0,51	172,81	77 46	9551	9557	4372	431
32	st ( $\alpha_2$ , 1) $ScF_3$ , $Ag$	173,77	174,3	511, 333	-0,53					9568	2570	431, 341
33	m-s ( $\alpha_2$ ) $Ag$	175,23	175,6	511, 333	-0,37							

18\*

Nimmt man die oben angegebene Elementarzelle als richtig an — Anzeichen für eine Verdoppelung der  $c$ -Achse oder dergl., wie sie bei  $AlF_3$  vorhanden ist, können an Hand der Pulverdiagramme nicht festgestellt werden —, so weisen die vorhandenen Indizestripel (bzw. Auslöschungen) nach S. 399/400 der Int. Tab. Bd. I auf die Raumgruppen  $C_3^4 - R\bar{3}$ ,  $C_{3i}^2 - R\bar{3}$ ,  $C_{3v}^5 - R3m$ ,  $D_3^7 - R32$  oder  $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$  hin.

#### 4. Bestimmung der Punktanordnung.

Zur Berechnung der Zahl der Moleküle ( $Z$ ) im Elementarparallelepiped muß die Dichte der Substanz bekannt sein. Nun sind Dichtebestimmungen an Pulvern von sehr kleiner Korngröße nicht immer ganz einfach auszuführen; oft erhält man zu kleine Dichtewerte, welche die Strukturbestimmung fälschen. Es wurde daher auf die Ermittlung des einwandfreien Dichtewertes großer Wert gelegt.

Das bei etwa  $100^\circ$ – $200^\circ$  C getrocknete Fällprodukt hatte eine Dichte von  $\sigma_p = 2,46 \text{ gcm}^{-3}$ ; nach dem ersten Tempern stieg die Dichte auf  $2,86 \text{ gcm}^{-3}$ , dann auf  $3,2 \text{ gcm}^{-3}$ . Die Röntgenaufnahmen zusammen mit einer chemischen Analyse (G. Beck) am Präparat mit der Dichte  $3,2 \text{ gcm}^{-3}$  zeigten die Anwesenheit von durch das Tempern entstandenem  $Sc_2O_3$ , welches eine Dichte von  $\sigma = 3,89 \text{ gcm}^{-3}$  hat, auf. Das  $ScF_3$  wurde noch ein zweites Mal hergestellt und wies nach äußerst sorgfältiger Behandlung eine Dichte von  $\sigma_p = 2,52 \text{ gcm}^{-3}$  auf. Der Wert  $\sigma_p \approx 2,5 \text{ gcm}^{-3}$  ist offenbar der beste. Dies ergibt gemäß der Formel

$$Z' = \frac{\sigma \cdot V_{EP} (\text{in } \text{\AA}^3)}{M \cdot 4,65} = 2,89 \approx 3 \text{ Moleküle } ScF_3 \text{ im hex. } EP,$$

oder

$$Z = Z'/3 = 1 \text{ Molekül } ScF_3 \text{ im rho. } EP.$$

Umgekehrt erhält man aus den Gitterkonstanten mit  $Z' = 3$  die »röntgenometrische Dichte«  $\sigma_x = 2,59 \text{ gcm}^{-3}$ , einen Wert, der mit  $\sigma_p = 2,52 \text{ gcm}^{-3}$  gut übereinstimmt (Mol. Volumen mit  $\sigma_x \rightarrow 39,42 \text{ cm}^3$ ).

In der rhomboedrischen Elementarzelle sind folglich 4  $Sc$ - und 3  $F$ -Teilchen so zu plazieren, daß die beobachteten Intensitäten der Linien des Diagramms richtig wiedergegeben werden. Setzt man voraus, daß chemisch gleichwertige Teilchen lückenlos und vollständig über auch strukturell gleichwertige Punktlagen verteilt sind (12), was der einfachste Fall ist, so ergeben sich die folgenden Möglichkeiten der Anordnung:

##### I. Raumgruppe $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$ :

$$1) 1 Sc = 1a = 000$$

$$3 F = 3d = \frac{1}{2}00, 00\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}0$$

$$2) 1 Sc = 1a = 000$$

$$3 F = 3e = 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}$$

$$3) 1 Sc = 1b = \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$$

$$3 F = 3d = \frac{1}{2}00, 00\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}0$$

$$4) 1 Sc = 1b = \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$$

$$3 F = 3e = 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}$$

II. Raumgruppe  $D_3^7 - R\ 32$ :

- 5)  $1Sc = 1a = 000$   
 $3F = 3d = 0x\bar{x}, x\bar{x}0, \bar{x}0x$   
 6)  $1Sc = 1a = 000$   
 $3F = 3e = \frac{1}{2}x\bar{x}, x\bar{x}\frac{1}{2}, \bar{x}\frac{1}{2}x$   
 7)  $1Sc = 1b = \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$   
 $3Fe = 3d = 0x\bar{x}, x\bar{x}0, \bar{x}0x$   
 8)  $1Sc = 1b = \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$   
 $3F = 3e = \frac{1}{2}x\bar{x}, x\bar{x}\frac{1}{2}, \bar{x}\frac{1}{2}x$

III. Raumgruppe  $C_{3v}^5 - R\ 3m$ :

- 9)  $1Sc = 1a = x_1x_1x_1$   
 $3F = 1b = x_2x_2z, x_2zx_2, zx_2x_2$

IV. Raumgruppe  $C_{3i}^2 - R\ \bar{3}$ :

- 10)  $1Sc = 1a = 000$   
 $3F = 3d = \frac{1}{2}00, 00\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}0$   
 11)  $1Sc = 1a = 000$   
 $3F = 3e = 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}$   
 12)  $1Sc = 1b = \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$   
 $3F = 3d = \frac{1}{2}00, 00\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}0$   
 13)  $1Sc = 1b = \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$   
 $3F = 3e = 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}$

V. Raumgruppe  $C_3^4 - R\ 3$ :

- 14)  $1Sc = 1a = x_1x_1x_1$   
 $3F = 3b = xyz, yzx, zxy$

Leicht ist ersichtlich, daß 1), 4), 10) und 13) bzw. 2), 3), 11) und 12) bzw. 5) und 8) bzw. 6) und 7) je unter sich identisch sind, so daß als wesentlich verschieden nur sechs an sich mögliche Bautypen resultieren:

- 1')  $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$ ;  $1Sc = 1a = 000$   
 $3F = 3d = \frac{1}{2}00/\swarrow$   
 2')  $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$ ;  $1Sc = 1a = 000$   
 $3F = 3e = 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}/\swarrow$   
 3')  $D_3^7 - R32$ ;  $1Sc = 1a = 000$   
 $3F = 3e = \frac{1}{2}x\bar{x}/\swarrow$   
 4')  $D_3^7 - R32$ ;  $1Sc = 1a = 000$   
 $3F = 3d = 0x\bar{x}/\swarrow$   
 5')  $C_{3v}^5 - R3m$ ;  $1Sc = 1a = x_1x_1x_1 \equiv 000$   
 $3F = 3b = x_2x_2z/\swarrow \equiv xxx/\swarrow$   
 6')  $C_3^4 - R3$ ;  $1Sc = 1a = x_1x_1x_1 \equiv 000$   
 $3F = 3b = xyz/\swarrow \equiv xyz/\swarrow$

Nun sind 1') bis 5') Spezialfälle von 6'). Man könnte sich demnach grundsätzlich auf die Diskussion von 6') beschränken; doch sind hier derart viele Variationen in der räumlichen Verteilung möglich, daß es völlig aussichtslos wäre, das Problem in dieser Allgemeinheit anzugreifen. Es wurde vielmehr versucht, festzustellen, ob nicht schon die spezielleren Punktlagen 1') bis 4') bei passender Parameterwahl eine gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten ergeben.

Die relativen Größen der Intensitäten wurden nach der Formel

$$I \sim \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cdot \cos \vartheta} \cdot p \cdot A \cdot F^2 \quad (\vartheta = \text{Glanzwinkel})$$

berechnet, in welcher der Quotient den Polarisations-,  $p$  den Flächenhäufigkeits-,  $A$  den Absorptions- und  $F$  den Strukturfaktor bedeuten. Der Temperaturfaktor wurde nicht berücksichtigt.  $A$  wurde nach A. Claassen [z. B. wie in den Int. Tab. Bd. II, S. 583 angegeben] und  $F$  laut Definition als

$$F = \sum_i f_i \cdot e^{2\pi i(x_1 i^h + x_2 i^k + x_3 i^l)}$$

Tabelle III.

$hkl$	$I$ rel. gesch.	$I$ ber. für											
		$x = 0$	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150	0,175	0,200	0,225	0,250	0,275
100	sst +	17,9	17,6	16,8	15,4	13,6	11,5 <sub>6</sub>	9,3 <sub>6</sub>	7,2	5,1	3,3	1,9	0,9
110 +	m	$\begin{Bmatrix} 4,0 \\ 2,0 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 4,3 \\ 2,3 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 2,1 \\ 3,3 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 3,3 \\ 5,1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 4,6 \\ 6,5 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 5,7 \\ \dots \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 6,3 \\ \dots \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 6,4 \\ \dots \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 6,0 \\ \dots \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 5,3 \\ \dots \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 4,6 \\ \dots \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 4,3 \\ \dots \end{Bmatrix}$
101		$\begin{Bmatrix} 4,0 \\ 4,0 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 4,0 \\ 4,0 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 4,2 \\ 4,2 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 4,8 \\ 4,8 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 4,9 \\ 4,9 \end{Bmatrix}$							
200	st	9,5 <sub>6</sub>	9,2	8,2	6,8	5,2	3,6	2,4	1,5	0,9	0,6	0,5	0,6

berechnet, wobei das atomare Streuvermögen ( $f_t$ ) des  $Sc^{+3}$ - und des  $F^{-1}$ -Ions den Zusammenstellungen von R. W. James und G. W. Brindley (Int. Tab. Bd. II, S. 571) entnommen wurde.

Anordnung 2') ergab z. B. folgende Intensitäten:

Tabelle II.

Nr.	$I$ rel. geschätzt	$I$ rel. berechnet
1	sst <sup>+</sup>	18,95
2	m-s	9,9
5	st	95,5
6	sst	24,15
9	m-st	36,5

d. h. überhaupt keine Übereinstimmung mit der Beobachtung. In der Struktur 4'), welche 2') als Sonderfall ( $x = \frac{1}{2}$ ) enthält, konnte ebenfalls kein Parameterwert  $x$  gefunden werden, der eine Übereinstimmung mit der Beobachtung erzeugt hätte. Die Strukturen 2') und 4') sind dadurch ausgezeichnet, daß in ihnen die  $Sc$ - und die  $F$ -Ionen in denselben Ebenen (normal zur hex.  $c$ -Achse) liegen, eine Anordnung, welche natürlich eine sehr schlechte Koordination und Raumerfüllung ergibt und nach allem nicht in Frage kommt.

Da 3') für  $x = 0$  in 1') übergeht, wurden für 3') die Intensitäten der Linien (100), (110) + (101) und (200) [rho. Indizes] für die Parameterwerte  $x = 0$  bis  $x = 0,275$  berechnet (Tab. III). Aus dem Verlauf des Verhältnisses  $I_{110+101} : I_{200}$  sieht man, daß für  $x$  allerhöchstens der Bereich  $0 \leq x \leq 0,075$  in Erwägung zu ziehen ist. In Tab. IVa ist das Resultat der Intensitätsberechnung für alle beobachteten Linien für  $x = 0$ ; 0,025 und 0,050, in Tab. IVb für die Linien Nr. 7, 14, 15 für  $x = 0 \rightarrow 0,030$  zusammengestellt.

Aus Tabelle IVa, b geht hervor, daß ein Parameterwert  $x = 0,025$  bis 0,030 die beste Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung liefert.  $x < 0,025$  ist ungünstig, weil dann  $I_7$ ,  $I_{14}$ ,  $I_{15}$  voneinander



Tabelle IVa.

Nr.	<i>I</i> rel. geschätzt	<i>I</i> rel. berechnet für $x =$		
		0	0,025	0,050
1	sst <sup>+</sup>	17,94	17,64	16,78
2	m	1,98	2,35	3,32
5	st	9,55	9,19	8,20
6	sst	10,66	10,87	11,40
7	m-s	1,06	1,40	2,34
9	m-st	3,65	3,28	2,38
10	(m-st) <sup>+</sup>	5,19	5,26	5,34
11	ss	0,48	0,68	1,08
14	s <sup>+</sup>	1,86	1,57	0,94
15	s	0,86	1,70	2,17
17	m(b)	4,78	4,62	4,04
18	ss	0,52	0,81	1,54
21	m ( $\alpha_1$ )	4,89	3,93	2,09
23	m ( $\alpha_1$ )	2,49	2,98	3,46
27	m ( $\alpha_1$ )	4,04	3,08	1,44
29	m ( $\alpha_1$ )	4,89	4,19	2,69
31	m ( $\alpha_1$ )	4,40	7,68	16,38

Tabelle IVb.

Nr.	<i>I</i> rel. geschätzt	<i>I</i> rel. berechnet für $x =$						
		0,000	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
7	m-s	1,06	1,08	1,12	1,19	1,28	1,40	1,54
14	s <sup>+</sup>	1,86	1,85	1,81	1,75	1,67	1,57	1,46
15	s	0,86	0,87	0,92	1,01	1,13	1,28	1,44

divergieren;  $x > 0,030$  würde ein viel zu starkes Anwachsen von  $I_7$  gegenüber  $I_9$  hervorrufen.

Wir gelangen zu dem Resultat:

$ScF_3$  weist die pseudokubisch-rhomboedrische Struktur  $1Sc = 000$  ( $D_3$ ),  $3F = \frac{1}{2}x\bar{x}/_4$  ( $C_2$ ) mit  $0,025 \leq x \leq 0,030$  in der Raumgruppe  $D_{3d}^7 - R32$  auf.

Anmerkung. Wäre  $x = 0$ , so würde sich die Symmetrie auf  $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$  ( $D_{3d}$ ;  $C_{2h}$ ) erhöhen. Dies könnte durch den Nachweis des Vorhandenseins eines piezoelektrischen Effektes entschieden werden. Von G. Busch wurde das gefällte  $ScF_3$  piezoelektrisch untersucht, aber kein Effekt gefunden, was bekanntlich gar nichts aussagt, weil entweder der Effekt wirklich nicht vorhanden, oder vorhanden aber unmeßbar klein, oder weil die Substanz ihrer äußersten Feinheit wegen für den Nachweis beim Giebe-Scheibe-Apparat an sich ungeeignet sein kann.

Es ist äußerst unwahrscheinlich, daß in den Raumgruppen  $C_{3v}^5$  (5') und  $C_3^4$  (6') Anordnungen existieren, welche eine prinzipielle Abweichung von der in  $D_3^7$  gefundenen ergeben. Einige Intensitätsberechnungen, welche hier nicht wiedergegeben werden sollen, zeigen jedenfalls keine bessere Übereinstimmung mit der Beobachtung als beim Bauplan 3').

### 5. Beschreibung der Struktur.

Die  $Sc^3$ -Ionen bilden beinahe ( $\alpha = 89^\circ 34\frac{1}{2}'$ ) die Ecken eines kubisch-einfachen Gitters. In Richtung der hex.  $c$ -Achse betrachtet, zeigen die  $Sc$  eine Verteilung der Art von Fig. 1. Diese  $Sc$ -Ebenen sind parallel und äquidistant (Abstand  $= c/3 = 2,34 \text{ \AA}$ ) derart übereinander geordnet, daß

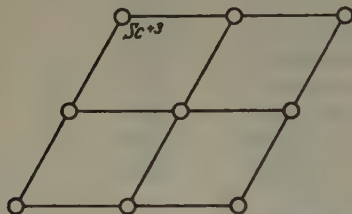


Fig. 1. Anordnung der  $Sc^{+3}$ -Ionen in parallelen, äquidistanten Ebenen normal zur hex.  $c$ -Achse.

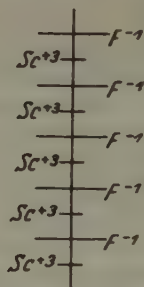


Fig. 2. Anordnung der  $Sc^{+3}$ - bzw.  $F^{-1}$ -Ebenen längs der  $c$ -Achse.

die rhomboedrische Translationsgruppe entsteht. Der kürzeste Abstand  $Sc-Sc$  beträgt  $d_A = 4,02 \text{ \AA}$ ; jedes  $Sc$  ist von 6 gleichen Nachbarn in diesem Abstand beinahe ideal-oktaedrisch umgeben.

Die  $F$ -Ionen befinden sich in parallelen Ebenen in den Mitten zwischen je zwei  $Sc^{+3}$ -Ebenen (Fig. 2). Die Anordnung innerhalb einer Ebene wird durch Fig. 3 veranschaulicht. Die kürzesten  $F-F$ -Abstände sind für  $x = 0,025 \rightarrow 0,030$  gleich  $2,72 - 2,72 - 2,84 - 2,84 - 2,84 - 2,84 - 3,00 - 3,00 \text{ \AA}$  bzw.  $2,70 - 2,70 - 2,85 - 2,85 - 2,85 - 2,85 - 3,03 - 3,03 \text{ \AA}$  [gegenüber dem in der vorläufigen Mitteilung (14) zitierten Parameterbereich  $0 \leq x \leq 0,025$  ergeben sich kleine Abstandsänderungen]. Die absolut kürzesten  $F-F$ -Distanzen reichen von einer  $F$ -Ebene zur nächsten.

Je sechs  $F$ -Teilchen umgeben ein  $Sc$ -Teilchen deformiert-oktaedrisch im Abstand  $d_{AB} = 2,01_6 \text{ \AA}$  ( $x = 0,025$ ) bzw.  $2,01_8 \text{ \AA}$  ( $x = 0,030$ ). Hiermit steht der nach der Theorie von Zachariasen berechenbare Wert von  $Sc-F = d_{AB} = 2,02 \text{ \AA}$  in sehr guter Übereinstimmung.

Als Idealfall (Fig. 4), dem die wirkliche Struktur nahe kommt, wollen wir  $\alpha = 90^\circ$  und  $x = 0$  annehmen. Die kürzesten Abstände wer-

den:  $Sc - F = 2,04_1 \text{ \AA}$ ,  $Sc - Sc = 4,02 \text{ \AA}$  und  $F - F = 2,83 \text{ \AA}$ . Die Koordinationszahlen und -schemata sind folgende:  $Sc - F = 6$ , Oktaederecken;  $Sc - Sc = 6$ , Oktaederecken;  $F - F = 8$ , Ecken eines tetragonalen Prismas. Dieser Idealfall stimmt mit dem „idealisierten  $WO_3$ -Typ“ (10) überein, der auf Grund von chemisch-geometrischen Überlegungen gewonnen worden war. In diesem Typus kristallisieren außerdem mit Sicherheit  $WO_3$ ,  $ReO_3$ ,  $CFe_3$  und wahrscheinlich auch  $FeF_3$ ,  $CoF_3$ ,  $RhF_3$ ,  $PdF_3$  (3,17). Die Beziehung der  $ScF_3$ - zur  $WO_3$ -Struktur ist also viel enger als zur  $AlF_3$ -Struktur, wodurch wiederum der von  $Al$  abweichende Charakter des  $Sc$  bestätigt wird (4). Vom  $AlF_3$ -Typus unterscheidet sich das  $ScF_3$  in zwei wesentlichen Punkten: 1. die

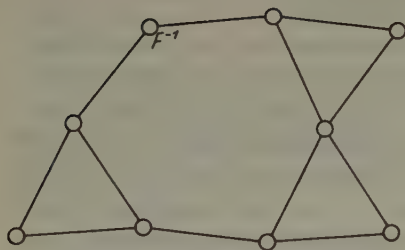


Fig. 3. Anordnung der  $F^{-1}$ -Ionen für  $x = 0,025$  in einer Ebene normal zur  $c$ -Achse.

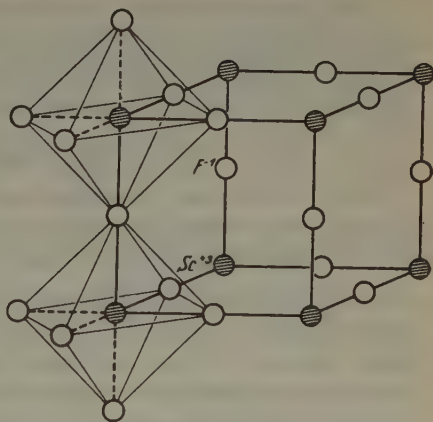


Fig. 4. Perspektivische Ansicht der idealisierten  $ScF_3$ -Struktur.

$Sc$ -Ebenen sind im Gegensatz zu den  $Al$ -Ebenen des größeren Radius des  $Sc^{+3}$ -Ions wegen äquidistant, wie dies vermutet worden war (5), und 2. die  $F$ -Ebenen sind in dem Sinne regelmäßiger gebaut, daß beim  $AlF_3$  die Neigung zur Bildung einer dichtesten  $F$ -Packung in gewissem Grade vorhanden ist, beim  $ScF_3$  hingegen nicht (oder doch nur sehr schwach).

Die Ionenradien von  $Fe^{+3}$ ,  $Co^{+3}$ ,  $Rh^{+3}$  werden zu  $0,67 \text{ \AA}$ ,  $0,64 \text{ \AA}$ ,  $0,68 \text{ \AA}$  angegeben. Sie liegen demnach zwischen den Werten von  $Al^{+3} = 0,57 \text{ \AA}$  und  $Sc^{+3} = 0,83 \text{ \AA}$  und es ist natürlich, eine enge Beziehung der Trifluoride dieser Übergangselemente (auch des  $Pd$ ) sei es zum  $ScF_3$ - oder  $AlF_3$ -Typus zu erwarten. Von J. A. A. Ketelaar (5) wird Isomorphie mit der  $AlF_3$ -Struktur angegeben, während N. Wooster (17) auf Grund der von F. Ebert (3) bestimmten Gitterkonstanten, die in Tab. V zusammen mit denjenigen von  $AlF_3$  und  $ScF_3$  wiedergegeben

sind, und von Überlegungen über Raumbeanspruchung zum Resultat gelangt, daß die Trifluoride von *Fe*, *Co*, *Rh* und *Pd* wohl eher zum  $WO_3$ -Typus gehören, was hiermit für  $ScF_3$  nachgewiesen worden ist. Um diesen Sachverhalt endgültig abzuklären, haben wir eine genaue Strukturbestimmung an  $FeF_3$  begonnen, wozu uns das Material von Herrn Prof. Dr. O. Ruff (Breslau) in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt wurde.

Tabelle V.

$ScF_3$	$FeF_3$	$CoF_3$	$RhF_3$	$PdF_3$	$AlF_3$
$a = 4,02$	3,76	3,66	3,62	3,76	3,51 Å
$\alpha = 89^\circ 34\frac{1}{2}'$	$88^\circ 14\frac{1}{2}'$	$87^\circ 20'$	$84^\circ 48'$	$84^\circ 29'$	$88^\circ 40'$

Von Interesse ist auch die Untersuchung der wenigen bekannten Komplexsalze des  $Sc : R_3ScF_6$  ( $R = NH_4, K, Na$ ) (9, 15–16) und  $[Co(NH_3)_6]ScF_6$  (1) z. B. in Beziehung zu  $Na_3AlF_6$  (Kryolith) und dgl. Auch diese Verbindungen stehen in Bearbeitung.

### 6. Zusammenfassung.

$ScF_3$  kristallisiert rhomboedrisch-pseudokubisch mit den Gitterkonstanten  $a = 5,667 \pm 0,005$  Å,  $c = 7,017 \pm 0,005$  Å (hex. Achsen), bzw.  $a = 4,022 \pm 0,004$  Å,  $\alpha \pm 89^\circ 34\frac{1}{2}'$  (rho. Achsen) in der Raumgruppe  $D_3^7 - R 32$ . Die pyknometrisch bestimmte Dichte von  $\sigma_p = 2,52$   $g\text{cm}^{-3}$  ergibt  $Z = 4$  Molekül im rho. Elementarparallelepiped;  $\sigma_x$  wird gleich  $2,59$   $g\text{cm}^{-3}$ . Die Atomlagen sind: 1  $Sc = 000$ ,  $3F = \frac{1}{2}x\bar{x}/_4$  mit  $x = 0,025$  bis  $0,030$ . Es ergeben sich die kürzesten Abstände:  $Sc - F = 2,02$  Å (Koordinationszahl  $Sc \rightarrow F = 6$ , deformiert — oktaedrisch),  $Sc - Sc = 4,02$  Å und  $F - F = 2,72$  Å ( $x = 0,025$ ) bis  $2,70$  Å ( $x = 0,030$ ). Das Scandiumtrifluorid gehört dem idealisierten  $WO_3$ -Typus an, wie es von N. Wooster für die vielleicht isomorphen Trifluoride von *Fe*, *Co*, *Rh* und *Pd* vermutet worden war.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Schulratspräsidenten Prof. Dr. A. Rohn (Zürich, E. T. H.) und Herrn Präsidenten Dr. A. Wander (Bern) für finanzielle Unterstützung; Herrn Prof. H. Huttenlocher (Bern) für sein Interesse an dieser Arbeit, Herrn Dr. G. Busch (Zürich) für die Untersuchung auf Piezoelektrizität und Herrn Dr. G. Beck (Bern) für seine unermüdliche Mithilfe in chemisch-präparativen Dingen.

### 7. Literatur.

1. G. Beck, Mikrochemische Reaktionen des Scandiums. *Mikrochim. Acta* 2 (1937) 9.
2. G. Beck, W. Nowacki, Herstellung und Kristallstruktur von  $EuS$  und  $EuF_3$ . *Naturwiss.* 26 (1938) 495.



3. F. Ebert, Die Kristallstruktur einiger Fluoride der VIII. Gruppe des periodischen Systems. Z. anorg. allg. Chem. **196** (1931) 395.
4. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Nr. **39**, Seltene Erden, Lief. 4. Verlag Chemie, Berlin 1938.
5. J. A. A. Ketelaar, Die Kristallstruktur der Aluminiumhalogenide. I. Die Kristallstruktur von  $AlF_3$ . Z. Kristallogr. **85** (1933) 119.
6. R. J. Meyer, Über das Scandium. 1. Mitteil. Z. anorg. allg. Chem. **60** (1908) 134.
7. R. J. Meyer und H. Winter, Über das Scandium. 2. Mitteil. Z. anorg. allg. Chem. **67** (1910) 398.
8. R. J. Meyer und H. Goldenberg, Über das Scandium. 3. Mitteil. Nernst-Festschrift 1912, S. 302. V. v. W. Knapp, Halle a. S.
9. R. J. Meyer, Über das Scandium. 4. Mitteil. Zusammenfassende Mitteilung über Vorkommen, Darstellung und Chemie des Scandiums. Z. anorg. allg. Chem. **86** (1914) 257.
10. W. Nowacki, Stereochemie der Kristallverbindungen. VIII. Geometrische Ableitung von Strukturtypen  $AB_3$ . Z. Kristallogr. **82** (1932) 355 und: Übersicht über neue Strukturbestimmungen von Verbindungen  $AB_3$ . Ebd. **89** (1934) 85.
11. W. Nowacki, Die Kristallstruktur von  $EuS$ . Z. Kristallogr. **99** (1938) 339.
12. W. Nowacki, Zur Klassifikation der festen Körper. Z. Kristallogr. **100** (1938) 77.
13. W. Nowacki, Die Kristallstruktur des kubischen Yttriumfluorids  $YF_3$  (Mit einem Anhang von G. Beck und W. Nowacki). Z. Kristallogr. **100** (1938) 242; auch: Naturwiss. **26** (1938) 463.
14. W. Nowacki, Die Kristallstruktur von  $ScF_3$ . Naturwiss. **26** (1938) 801.
15. J. Sterba-Boehm, Ein Beitrag zur Kenntnis des Scandiums. Z. Elektrochem. **20** (1914) 289.
16. J. Sterba-Boehm, Contribution à l'étude du scandium (II) (1). Bull. Soc. chim. France [4] **27** (1920) 185.
17. N. Wooster, Note on the structure of the trifluorides of the transition metals. Z. Kristallogr. **84** (1933) 320.

Bern (Schweiz), den 27. Februar 1939. Mineralogisches Institut  
der Universität.

Eingegangen den 4. März 1939.

---

## Contributo alla tecnica del metodo di immersione.

Da Tullio Carpanese, Padova.

Come è noto, da vari autori furono proposti accorgimenti o dispositivi atti ad abbreviare od agevolare la determinazione degli indici di rifrazione col metodo di immersione.

Nel 1915 Wright (1) consigliò di usare come portaoggetti per i preparati microscopici delle lastrine di vetro ad alto indice, superiore agli indici dei liquidi di confronto. Dopo eseguite le osservazioni al microscopio, l'indice del liquido adoperato può venire determinato nel preparato stesso con un totalriflettometro a mezza sfera, interponendo naturalmente fra il portaoggetti e la superficie della mezza sfera un liquido di indice intermedio fra gli indici della mezza sfera e del portaoggetti. Spangenberg (2) in una monografia sul metodo di immersione raccomanda questo procedimento per l'economia di tempo che esso permette.

Nel 1922 Panichi (3) descrisse il suo «metodo dell'evaporazione», col quale si adopera come liquido di confronto una miscela di due liquidi di indice e volatilità molto diversi; p. es.  $\alpha$ -monobromonafталina e benzolo o xilolo, oppure aldeide cinnamica ed alcool od etere. Poichè l'indice del componente più volatile di queste miscele è minore dell'indice del componente meno volatile, per evaporazione di una miscela il suo indice cresce gradatamente. Il preparato microscopico vien fatto in una cavità tronco-conica che attraversa dall'una all'altra faccia un piccolo prisma massiccio di vetro; il fondo della cavità è costituito da una lamina di vetro a facce parallele, fatta aderire ad una faccia del prisma. Il liquido di confronto deve avere inizialmente un indice di rifrazione un pò inferiore all'indice da determinare nel solido in esame. Posto il preparato sotto al microscopio, mentre il liquido evapora si può cogliere facilmente il momento in cui l'indice del liquido diventa eguale all'indice da determinare nel solido; allora si chiude la vaschetta coprendola con una lastrina di vetro a facce parallele, con che l'evaporazione naturalmente si arresta. Poichè detta lastrina aderisce ad una faccia del prisma e la lastrina che costituisce il fondo della cavità aderisce all'altra faccia, si ha ora un prisma a liquido; lo si porta quindi sul goniometro, e si determina l'indice del liquido col metodo della deviazione minima.

Nel 1930 Correns (4) propose un procedimento che riunisce in parte i vantaggi dei metodi di Wright e di Panichi. Come portaoggetti Correns adopera una lastrina di vetro ad alto indice di rifrazione; come liquido di confronto una miscela il cui indice aumenta gradatamente per evaporazione. Tale miscela è costituita da  $\alpha$ -monobromonafталina, olio di cedro e benzina ad alta temperatura di ebollizione (fra 400° e 450°). Il preparato viene coperto con un coprioggetti preferibilmente rotondo; l'evaporazione avviene soltanto al bordo del preparato, ma, dati i rapporti fra velocità di evaporazione e velocità di diffusione nella miscela sopraindicata, non si ha in ogni istante che una trascurabile differenza di indice fra la periferia ed il centro del preparato. Nel preparato stesso si determina l'indice di rifrazione del liquido di confronto col totalriflettometro a mezza sfera.

Col dispositivo da me immaginato mi servo in sostanza di un portaoggetti ad alto indice di rifrazione e di un liquido di confronto costituito

da una miscela ad indice variante per evaporazione, come gli Autori sopra citati; ritengo tuttavia che il mio procedimento costituisca un progresso in confronto di quelli descritti, come preciserò in seguito.

La mia vaschetta per il metodo di immersione è rappresentata nella fig. 1. In una lastrina rettangolare di vetro incolore di pochi millimetri di spessore è praticata una cavità cilindrica; il fondo di essa è costituito da una sottile lastrina a facce parallele di vetro ad alto indice di rifrazione. I liquidi di confronto sono miscele di due liquidi ad indice e volatilità molto diversi; come liquido poco volatile e ad alto indice si può adoperare p. es. l'ioduro di metilene o l' $\alpha$ -monobromonaftalina, e come liquido molto volatile e a basso indice il cloroformio, il benzolo od il tetracloruro di carbonio. Le miscele si preparano direttamente nella vaschetta versando in essa, con dei contagocce, due liquidi adatti.

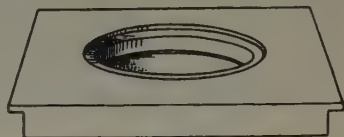


Fig. 1.

Convienne procedere in questa guisa. Posta nella vaschetta la polvere in esame, vi si versano sopra alcune gocce del liquido ad alto indice; si porta il preparato sotto al microscopio e si aggiunge a gocce l'altro liquido, finchè l'indice della miscela sia un po' inferiore all'indice da determinare. Si lascia allora evaporare la miscela; quando si è raggiunta l'eguaglianza degli indici si copre la vaschetta con una lastrina di vetro, con che l'evaporazione si arresta. Si porta ora la vaschetta coperta sulla mezza sfera di un totalriflettometro e si determina l'indice del liquido contenuto.

Qualora l'evaporazione sul tavolino del microscopio sia troppo rapida, specialmente in vicinanza del punto di uguaglianza degli indici, si può rallentarla a piacere coprendo soltanto parte della vaschetta con la lastrina di vetro. Il gradino circolare praticato sopra l'orlo della parete cilindrica della cavità serve a tenere distaccata dall'orlo stesso, e quindi dall'orlo del menisco del liquido di confronto, la lastrina che si adopera come coperchio. Se tale gradino mancasse, facilmente il liquido aderirebbe al coperchio, insudiciandolo ed ostacolando quindi le osservazioni microscopiche attraverso al coperchio stesso; si infiltrerebbe inoltre per capillarità sotto il coperchio dove questo posa sulla superficie superiore della vaschetta. Il preparato potrebbe così venire tanto impoverito di liquido da lasciare scoperti i granuli in esame.

Le sporgenze lungo i lati brevi della vaschetta (v. fig. 1) servono per dar facile presa alle dita p. es. nel trasporto della vaschetta dal microscopio al totalriflettometro.

La determinazione dell'indice del liquido di confronto col totalriflettometro può eseguirsi per riflessione attraverso il fondo della vaschetta, oppure col metodo dell'incidenza radente; la vaschetta è confezionata in modo da render possibile la applicazione di detto metodo. Le superfici esterne laterali, verticali, della vaschetta sono perfettamente piane, levigate e trasparenti. Inoltre la lastrina che costituisce il fondo della cavità penetra per mezzo millimetro nella cavità stessa; questa parte del fondo costituisce come un sottile tronco di cono la superficie laterale del quale è smerigliata e quindi semiopaca. La fig. 2 rappresenta ingrandita una sezione della vaschetta ottenuta immaginando di



Fig. 2 (grandezza doppia del reale).

tagliare la vaschetta stessa con un piano verticale passante per il centro e perpendicolare agli spigoli più lunghi. La descritta forma del fondo è analoga a quella del fondo dei cilindretti che si adoperano per determinare l'indice dei liquidi col totalriflettometro a mezza sfera (5), ed ha per scopo di assicurare la perfetta radenza della luce sul fondo per illuminazione laterale.

Il metodo dell'incidenza radente è certamente da preferire a quello per riflessione attraverso il fondo, poichè, come è noto, il primo dà un contrasto molto più forte fra campo oscuro e campo illuminato, e le determinazioni risultano quindi più agevoli e rapide.

Come ho già accennato, il mio procedimento presenta a mio giudizio alcuni vantaggi sui metodi già noti, il che mi induce a dar notizia del procedimento stesso. Primo vantaggio è la rapidità nelle determinazioni da esso consentita. Il procedimento di Correns è necessariamente piuttosto lento, poichè il liquido di confronto deve soddisfare alle seguenti condizioni: primo, fra la velocità di evaporazione della miscela e la velocità di diffusione dei suoi componenti deve esistere un rapporto tale che, pur essendo localizzata l'evaporazione ai bordi del preparato, non si producano differenze apprezzabili di indice fra la periferia e il centro del preparato stesso; secondo, la variazione di indice dev'essere così lenta da risultare trascurabile nel periodo di tempo necessario per la determinazione al totalriflettometro. Con la miscela proposta da Correns (v. sopra) si ha una variazione di indice p. es. da 1,51 a 1,619 in 24 ore.

Col dispositivo di Panichi l'evaporazione avviene su tutta la superficie superiore del liquido, ma la quantità di questo, e quindi lo spessore



dello strato liquido, non devono essere troppo scarsi, altrimenti la determinazione dell'indice del liquido col metodo del prisma sarebbe malagevole od anche impossibile. Panichi per una miscela p. es. di aldeide cinnamica ed etere solforico a volumi uguali trova una variazione di indice da 1,473 a 1,505 in un'ora. Col mio dispositivo la stessa variazione di indice per detta miscela si ha in meno di un minuto; ciò è dovuto al fatto che lo strato di liquido può essere sottile quanto si voglia, purchè i granuli della polvere in esame rimangano coperti. Adoperando liquidi molto volatili, come l'etere solforico, si possono avere velocità di evaporazione eccessive; conviene quindi adoperare liquidi meno volatili, come il benzolo, il tetracloruro di carbonio, ecc. La velocità di evaporazione si può del resto ridurre a piacere, come dissi sopra, coprendo parzialmente la vaschetta; le osservazioni si possono fare attraverso il coperchio anche adoperando obiettivi a corto fuoco, poichè la vaschetta non ha che pochi millimetri di altezza. Se poi per disattenzione il punto di uguaglianza degli indici viene sorpassato, basta l'aggiunta di una goccia del liquido a basso indice per poter ricominciare, il che manifestamente col metodo di Correns non si può fare.

Qualora si vogliano determinare ambo gli indici di un particolare granulo, rimarchevole p. es. per caratteri di sfaldatura, di pleocroismo, di contorno cristallino, ecc., questo si può fare agevolmente col mio dispositivo. Determinato il minore dei due indici, si riporta la vaschetta sotto il microscopio e, scoperchiatala, si lascia evaporare il liquido finchè il suo indice diviene eguale all'indice maggiore del granulo in esame. Questo non sarebbe così agevole col dispositivo di Panichi; il prisma, che sul tavolino del microscopio è adagiato su una delle facce, deve venire girato di  $90^\circ$ , onde portare lo spigolo verticale, per la determinazione sul goniometro; il preparato viene quindi sconvolto, e non sarebbe agevole ritrovare un particolare granulo di una polvere minuta.

Anche quando si abbia in esame una miscela di più minerali, ad es. una sabbia, si possono facilmente e rapidamente determinare col mio procedimento gli indici dei vari minerali con un solo preparato.

Accennerò infine ad un'altra possibilità offerta dal mio dispositivo. Può esser talora utile l'esame di una polvere immersa in un liquido di indice prestabilito; p. es. per confermare od escludere rapidamente l'appartenenza di un solido ad una data specie, o per determinare in luce parallela il segno ottico di una sostanza biassica della quale siano stati determinati i valori di  $\gamma$  ed  $\alpha$  (6). La preparazione di un liquido dell'indice voluto si può fare con la mia vaschetta con la maggior facilità e rapidità. Posta la polvere della sostanza in esame nella vaschetta, si porta questa

sulla mezza sfera di un totalriflettometro. Si introduce nella vaschetta uno dei due componenti della miscela che si vuole adoperare come liquido di confronto; indi a gocce l'altro componente, seguendo contemporaneamente al canocchiale dello strumento la variazione dell'indice della miscela. Quando detto indice è un po' inferiore al valore desiderato, si lascia evaporare il liquido fino al punto voluto; allora si copre la vaschetta, e la si porta sotto al microscopio per l'esame.

Particolarmente comodo è il metodo dell'evaporazione per determinare in luce parallela i caratteri di uniassicità e di biassicità ed il segno ottico dei cristalli birifrangenti. Questi caratteri anzi, fatta eccezione per il segno ottico delle sostanze biassiche, si possono determinare senza eseguire alcuna misurazione di indice, soltanto sapendo in quale senso varia per evaporazione l'indice di una miscela di liquidi. Così, adoperando una miscela il cui indice aumenti per evaporazione, con una sostanza uniassica positiva si potranno verificare successivamente i gruppi di fenomeni *c*, *a* e *b* indicati in altro mio lavoro (7). Se la sostanza è uniassica negativa si potranno osservare successivamente i gruppi di fenomeni *e*, *d* ed *f*; infine se la sostanza è biassica si potranno determinare successivamente i gruppi di fenomeni *m*, *l*, *i*, *h* e *g*.

### Zusammenfassung.

Der Verfasser gibt eine Vervollkommnung der von Panichi eingeführten Evaporationsmethode zur Bestimmung der Brechungsindices von Mineralgemengen, wobei Anregungen von Wright und von Correns mit benützt werden.

Als Untersuchungsflüssigkeit wird eine Mischung einer schwerflüchtigen Flüssigkeit von hohem Brechungsindex (Methylenjodid,  $\alpha$ -Monobromnaphthalin) mit einer leichtflüchtigen Flüssigkeit von niedrigem Brechungsindex (Chloroform, Benzol, Kohlenstofftetrachlorid, Schwefeläther) verwandt. Das zu untersuchende Mineralgemenge wird in eine zylindrische Glasschale (Fig. 1) gebracht, deren Boden aus einer dünnen planparallelen Platte von hohem Brechungsindex besteht (Fig. 2), und wird mit der schwerflüchtigen Flüssigkeit versetzt, worauf in mehreren Güssen leichtflüchtige Flüssigkeit solange zugesetzt wird, bis der Brechungsindex der Flüssigkeit ein wenig niedriger ist als der des Mineralpulvers. Nun läßt man verdunsten bis zur Gleichheit der Brechungsindices von Mineral und Flüssigkeit, deckt dann die Schale und bestimmt den Brechungsindex der Mischung auf dem Totalrefraktometer. Dabei braucht es nur so viel Flüssigkeit, daß die Kristalle gerade gedeckt sind. Die Bestimmung geht sehr schnell und kann jederzeit leicht wiederholt

werden. Geht die Verdunstung zu rasch vor sich, so wird die Schale von Anfang an zur Hälfte gedeckt.

Die Vorteile dieser abgeänderten Methode gegenüber denjenigen von Wright, Panichi und Correns werden besprochen.

### Note.

1. F. E. Wright, The accurate measurement of the refractive indices of minute crystal grains under the petrographic microscope. *J. Wash. Ac. Sc.* **5** (1915) 101.
2. K. Spangenberg, Die Einbettungsmethode. *Fortschr. Mineral.* **7** (1922) 60.
3. U. Panichi, Ricerche petrografiche su la regione Aurunca (Vulcano di Roccamonfina). *Mem. Soc. Ital. Sc.* **22** (1922) 24.
4. C. W. Correns, Bestimmung der Brechungsexponenten in Gemengen feinkörniger Minerale und von Kolloiden. *Questa Z.* **73** (1930) 82.
5. C. Pulfrich, Über die Anwendbarkeit der Methode der Totalreflexion auf kleine und mangelhafte Kristallflächen. *Questa Z.* **30** (1899) 584.
6. T. Carpanesc, Applicazioni del metodo di immersione. *Questa Z.* **86** (1933) 149.
7. T. Carpanese, *Loc. cit.*, pag. 147, tabella II.

Dall'Istituto di Mineralogia e Petrografia della R. Università di Padova, marzo 1939.

Ricevuto: 25 marzo 1939.

# The Crystal Structure of Gudmundite ( $FeSbS$ ) and its Bearing on the Existence Field of the Arsenopyrite Structural Type.

By M. J. Buerger,

Mineralogical Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, U.S.A.

## Abstract.

Hitherto it has been impossible to investigate any member of the arsenopyrite group except in the form of a twinned complex. In this study, a member of this group, gudmundite, is investigated in the form of a single individual. The investigation has unequivocally confirmed the predicted monoclinic symmetry of gudmundite with the aid of Weissenberg photographs. The nine parameters fixing the atoms of the structure have been accurately determined by trial and error computations. The resulting interatomic distances support the writer's thesis that the atomic radii in the arsenopyrite group are incompatible with the commonly accepted atomic radii. The deviations of the gudmundite parameters from the ideal marcasite-type parameters are examined in some detail and the causes of the atomic displacements giving rise to them are discussed. In the light of these discussions, some qualitative corrections to the published arsenopyrite parameter values are suggested. From the details of the arsenopyrite structural type, as revealed by the study of gudmundite, the field of existence of this structure is discussed, especially with regard to the arsenopyrite-type: cobaltite-type boundary. The mineral occurrences of these groups bear out the structural predictions.

## Introduction.

A detailed knowledge of the crystal structure of gudmundite is strategic for three reasons: In the first place, it is a member of the arsenopyrite group of minerals, and the writer's deduction of the structure of this group has been based on a theoretical analysis followed by a study of the expected intensities of X-ray diffraction from *twinned crystals*. Twinned material offers great difficulties in the way of unequivocally determining the space group through X-ray extinctions and also in the way of fixing parameters by calculating expected intensities. With twinned material the same diffraction spot on the film receives, in general, contributions of different reflections from each of the two individuals; the expected intensities must therefore be allowed for by calculating the average effect of the two individuals of the twin. Naturally, this kind of investigation is most tedious and its results suffer from attempting to blindly manipulate many variables. In the present study, untwinned material has been used for the first time, and it has been possible not only to demonstrate the predicted monoclinic symmetry of this group of minerals, but also to unequivocally demonstrate the predicted space group and to fix the parameters of all atoms with considerable accuracy.

In the second place, since it has been possible to fix the parameters with accuracy, it has been possible to work out some of the interesting minutia of the structure



of the arsenopyrite group. These details are probably most exaggerated in the species gudmundite, *FeSbS*, because it contains atoms having the greatest size differences known for the group.

In the third place, the accurate fixing of parameters leads to accurate interatomic distances, and these are most interesting in view of Huggins<sup>1)</sup> recent criticism of the writer's interatomic distances in both the marcasite and arsenopyrite groups. The present study makes it possible to confirm the writer's thesis<sup>2)</sup>, namely, that the interatomic distances in these groups are quite different from those already derived for pyrite group minerals.

### Material.

The writer's material was some of Johansson's<sup>3)</sup> original type material from Gudmundstorp, Sweden, supplemented by some additional material from the same locality obtained from Ward's Natural Science Establishment. This material is almost ideal *FeSbS*, as indicated by Johansson's analysis:

	Gudmundstorp gudmundite	Ideal <i>FeSbS</i>
<i>Fe</i>	26.79	26.83
<i>Ni</i>	trace	—
<i>Sb</i>	57.31	57.76
<i>S</i>	15.47	15.41
	99.57	100.00

To Johansson's crystallographic description, the following should be added: Adopting the writer's revised orientation for the entire arsenopyrite group, namely

old	new
<i>a</i>	→ <i>C</i>
<i>b</i>	→ <i>A</i>
<i>c</i>	→ <i>B</i>

all the crystals examined by the writer are twins with (100) as the twin plane. Each crystal consists of a pair of twinned individuals according to this law, and in addition to this, each individual may contain within it small polysynthetic lamellae parallel to the other individual. (This was also the finding in the case of arsenopyrite<sup>4)</sup> 5).) The prism surfaces {130} (Johansson's "*l*") are frequently slightly

1) Maurice L. Huggins, The crystal structures of marcasite, arsenopyrite and loellingite. *Z. Kristallogr.* **96** (1937) 384—385.

2) M. J. Buerger, Interatomic distances in marcasite and notes on the bonding in crystals of löllingite, arsenopyrite, and marcasite types. *Z. Kristallogr.* **97** (1937) 504—513.

3) K. Johansson, Mineralogische Mitteilungen, 1. Gudmundit, ein neues Mineral innerhalb der Markasitgruppe. *Z. Kristallogr. (A)* **68** (1928) 87—91.

4) M. J. Buerger, The symmetry and crystal structure of the minerals of the arsenopyrite group. *Z. Kristallogr.* **95** (1936) 96.

5) M. J. Buerger and J. S. Lukesh, The preparation of oriented polished sections of small single crystals. *Amer. Mineralogist* **21** (1936), Fig. 4, p. 669.

fluted parallel to the new  $C$  axis, and this surface marking is believed to correspond with the outcropping of the polysynthetic twin boundaries.

### Symmetry, Space Group, and Unit Cell.

On the basis of theoretical considerations, the writer predicted that the arsenopyrite group must be monoclinic<sup>1</sup>). The only direct experimental evidence in substantiation of this conclusion came from a single

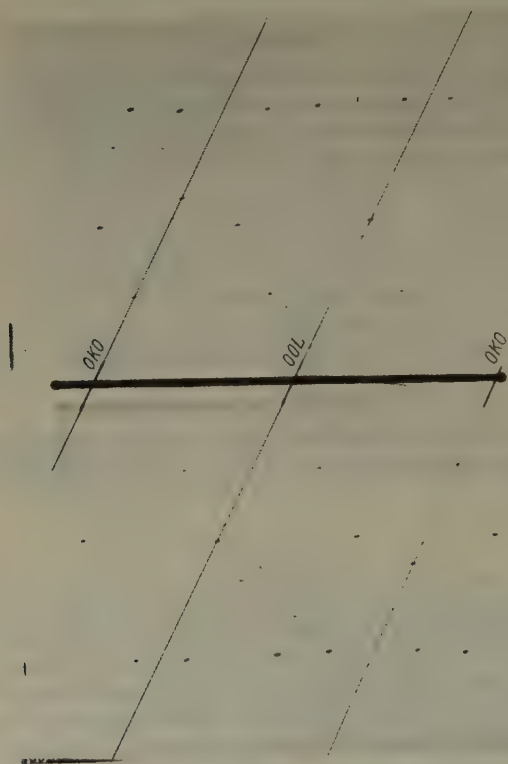


Fig. 1.

Weissenberg equator photograph of a certain gudmundite crystal which was lost before further evidence could be obtained from it.

The writer now presents unequivocal evidence that gudmundite is monoclinic. A crystal, from which a  $C$  axis equator photograph showing

1) M. J. Buerger, A systematic method of investigating superstructures, applied to the arsenopyrite crystal structural type. *Z. Kristallogr. (A)* **94** (1936) 425—438.

twinned characteristics had already been obtained, was very carefully broken so that one small orientable section derived entirely from one half of the twin. Weissenberg equator and  $n$ -layer photographs were made with this fragment for rotations about each of the crystallographic

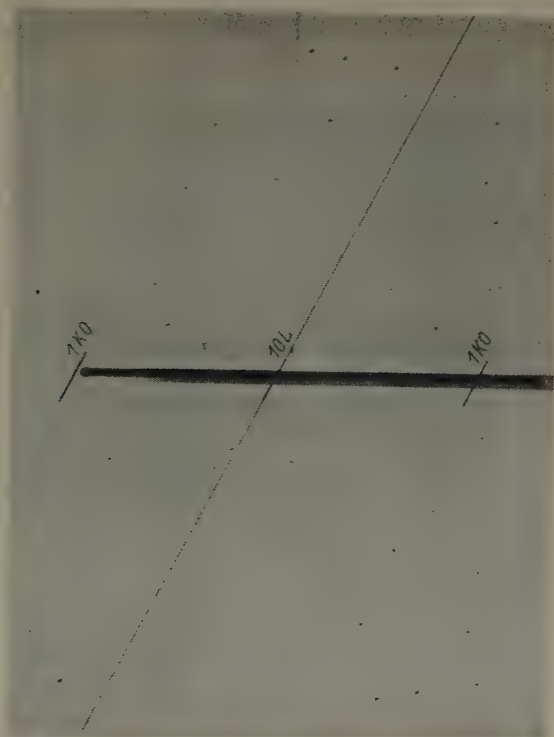


Fig. 2.

axes, using  $FeK$  radiation. They are shown in Figs. 1—6. They are characterized by the following plane symmetry<sup>1)</sup>:

	Symmetry
Fig. 1 $A$ axis equator	$C_{2l}$
Fig. 2 $A$ axis 1st layer	$C_l$
Fig. 3 $B$ axis equator	$C_2$
Fig. 4 $B$ axis 1st layer	$C_2$
Fig. 5 $C$ axis equator	$C_{2l}$
Fig. 6 $C$ axis 1st layer	$C_l$

1) M. J. Buerger, The application of plane groups to the interpretation of Weissenberg photographs. *Z. Kristallogr. (A)* **91** (1935) 257—264.

This set of level symmetry data uniquely fixes the symmetry of the diffraction effects as  $2/m$  ( $C_{2h}$ ) and thus directly and unequivocally confirms the monoclinic symmetry of gudmundite, and by inference, confirms the monoclinic symmetry of the arsenopyrite group in general. It should be mentioned in passing that the symmetry record appearing on the photographs is somewhat degraded because of the irregular shape

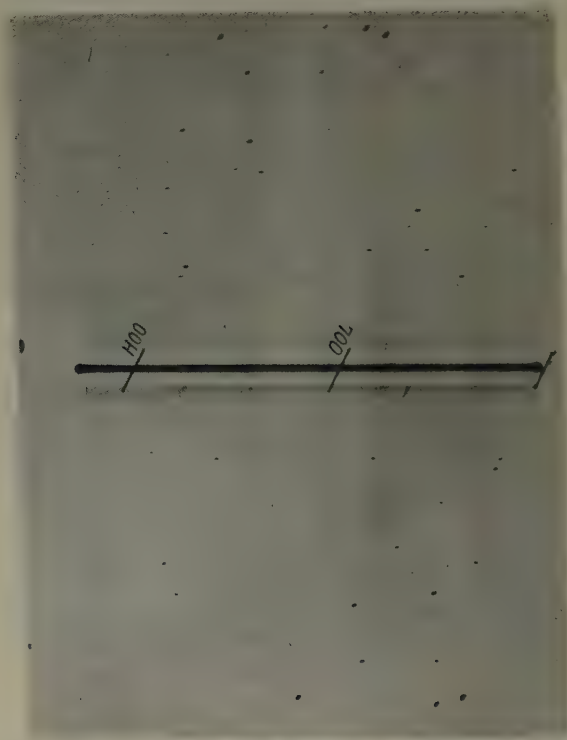


Fig. 3.

of the broken crystal surface<sup>1</sup>), but this effect can be detected because of the general weakening of the spots in certain regions. In regions where a symmetry line under suspicion is actually absent, the spots are not regularly weakened on only one side of the suspected symmetry

1) M. J. Buerger, X-ray surface reflection fields and their application to absorption corrections and to background patterns. *Z. Kristallogr.* 99 (1938) 189—204.



line, but strong and weak spots are distributed at random on either side of the line.

An examination of these same photographs, both by the method of inspection and also by a certain amount of reconstruction of the reciprocal lattice, plainly indicates that the space group is  $C_{2h}^5$ . The cell dimensions have been somewhat revised since an earlier publi-

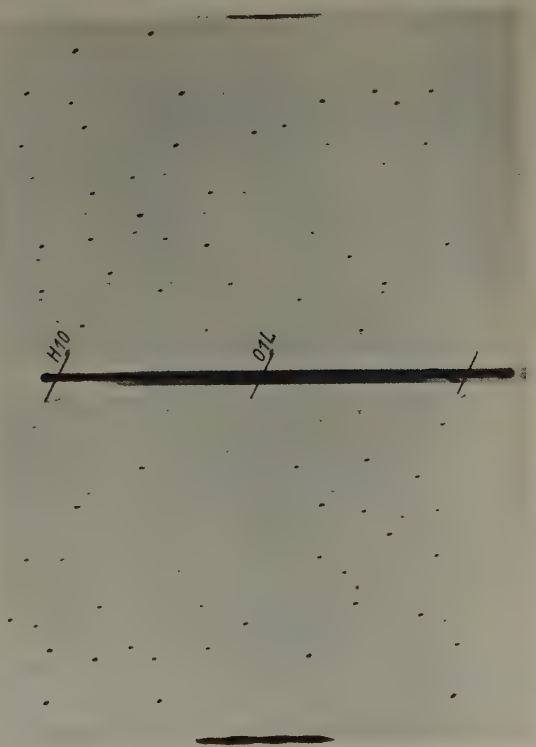


Fig. 4.

cation<sup>1)</sup>. The new dimensions are based upon a study of Weissenberg equatorial films made with  $FeK$ ,  $CoK$ , and  $MoK$  radiation. The results are as follows, referred to the new monoclinic orientation:

1) M. J. Buerger, The symmetry and crystal structure of the minerals of the arsenopyrite group. *Z. Kristallogr.* **95** (1936) 91.

	referred to primitive cell:	referred to side-centered cell:
	$P\ 2_1/c$	$B\ 2_1/d$
	$a = 6.02\ \text{\AA}$	$A = 10.00\ \text{\AA}$
	$b = 5.93$	$B = 5.93$
	$c = 6.02$	$C = 6.73$
	$\beta = 67^\circ 52'$	$\beta' = 90^\circ 00'$
Formula weights per cell:	4 $FeSbS$	8 $FeSbS$
Calculated density		6.93

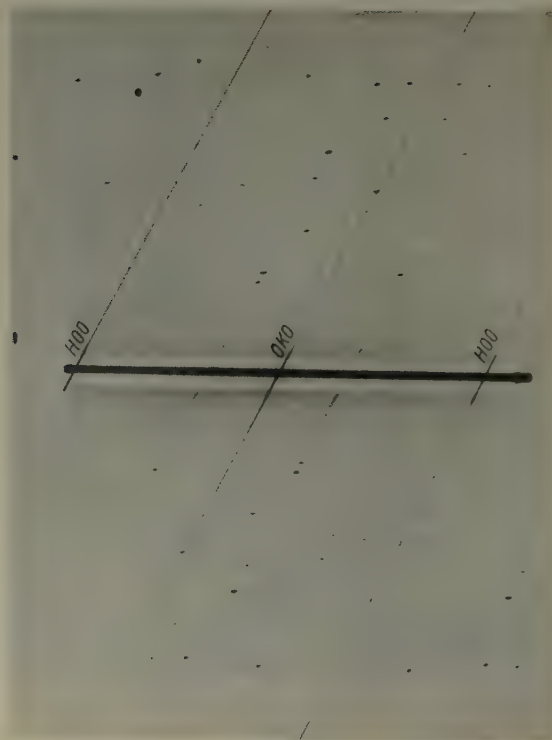


Fig. 5.

For most purposes it is preferable to refer the crystal to the doubly primitive  $B$ -centered cell because it permits ready comparison with the constants of crystals of the simpler marcasite and löllingite types<sup>1)</sup>. For

1) M. J. Buerger, A common orientation and a classification for crystals based upon a marcasite-like packing. *Amer. Mineralogist* **22** (1937) 48–49.

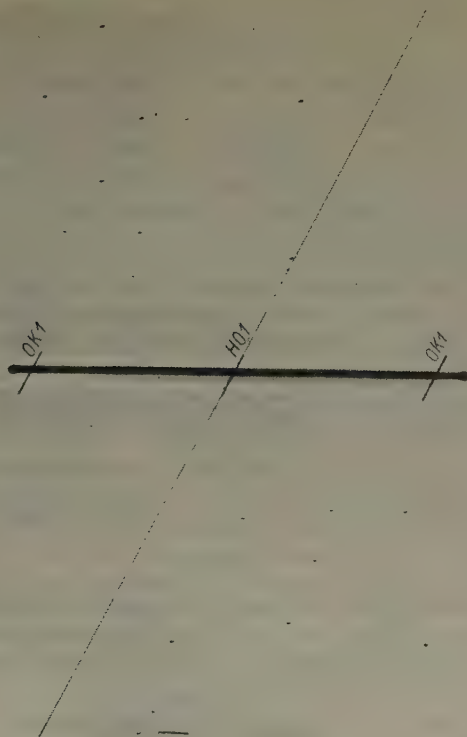


Fig. 6.

the cell  $B 2_1/d$ , the reflections  $HKO$  are present for  $H + K = 4n$ , and extinguished for  $H + K = 4 - 2n$ , where  $n$  is any integer. (If the crystal is twinned, the composite shows  $HKO$  reflections, indexed on the frame of one individual, for  $H \pm K = 4n$ , and extinctions for  $\pm H + K = 4 - 2n$ ).

### Transformations from primitive to $B$ -centered co-ordinates.

The fundamental transformations between the primitive cell and the  $B$ -centered cell are as follows:

$P$ from $B$	$B$ from $P$
$\varphi_a = \Theta_A - \Theta_C$	$\Theta_A = \frac{1}{2}(\varphi_a + \varphi_c)$
$\varphi_b = \Theta_B$	$\Theta_B = \varphi_b$
$\varphi_c = \Theta_A + \Theta_C$	$\Theta_C = \frac{1}{2}(-\varphi_a + \varphi_c)$
$x_a = X_A - Z_C$	$X_A = \frac{1}{2}(x_a + z_c)$
$y_b = Y_B$	$Y_B = y_b$
$z_c = X_A + Z_C$	$Z_C = \frac{1}{2}(-x_a + z_c)$

<i>P</i> from <i>B</i>	<i>B</i> from <i>P</i>
$h = \frac{1}{2}(H - L)$	$H = h + l$
$k = K$	$K = k$
$l = \frac{1}{2}(H + L)$	$L = -h + l$

The structure factor for the primitive cell is:  $4 \cos(h\varphi_a + l\varphi_c + [k + l]\pi/2) \cos(k\varphi_a - [k + l]\pi/2)$ . The term  $[k + l]\pi/2$  permits of the reduction of this expression to two comparatively simple cases, according as  $[k + l]$  is even or odd. The resulting structure factors for special cases for the primitive cell may be directly transformed into the corresponding form for the same reflection referred to the side-centered cell, by substitution according to the appropriate transformations listed above, and by taking into account the fact that the side-centered cell is doubly primitive and therefore contains twice the number of formula weights contained in the primitive cell. Thus manipulated, the above structure factor may be expressed for the two special cases and for the primitive and side-centered cell as follows:

Primitive cell, $P 2_1/c$	$C_{2h}^5$	Side-centered cell, $B 2_1/d$
$hkl$	$HKL$	
$k + l$ even: $4 \cos(h\varphi_a + l\varphi_c) \cos k\varphi_b$	$K + \frac{H + L}{2}$	even: $8 \cos(H\Theta_A + L\Theta_{\bar{C}}) \cos K\Theta_B$
$k + l$ odd: $4 \sin(h\varphi_a + l\varphi_c) \sin k\varphi_b$	$K + \frac{H + L}{2}$	odd: $8 \sin(H\Theta_A + L\Theta_{\bar{C}}) \sin K\Theta_B$

### Reflection Intensities.

The reflection intensities were visually compared from an intensive study of Weissenberg equatorial films, using  $MoK$  and  $MoK_\alpha$  (zirconia screened) radiation. A veritable library of equatorial films was made for parameter determination purposes. The duplications were made partly to eliminate twinned crystals, partly to eliminate, as far as possible, the effect of crystal habit<sup>1</sup>), and partly to provide films made with various exposures, so that strong intensities could be compared from underexposed films and weak intensities could be compared from overexposed films.

The reflection intensities were calculated with the aid of the relation:

$$I^\dagger = \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \right)^\dagger \Sigma F S,$$

where  $I^\dagger$  = amplitude of the diffracted wave,

$\theta$  = Bragg glancing angle,

$F$  = atomic scattering factor,

$S$  = structure factor.

<sup>1</sup> 1) M. J. Buerger, X-ray surface reflection fields and their application to absorption corrections and to background patterns. *Z. Kristallogr.* **99** (1938) 189-204.



## Determination of Parameters.

### General Situation.

In the gudmundite structure, each of the atoms  $Fe$ ,  $Sb$ , and  $S$  occupies the general position in the space group  $C_{2h}^5$ . To arrive at a complete structure, 9 parameters must be determined. The intensity of each pinacoid reflection depends on 3 parameters, the intensity of each prism reflection depends on 6 parameters, and the intensity of each general reflection depends on all 9 parameters. Naturally, the fixing of the 9 parameters has been extremely tedious, but a plan has been followed which permits the fixing of the variables step by step.

### The $\Theta_A$ and $\Theta_B$ Parameters.

In order to work with as few variables as possible, the  $\Theta_A$  and  $\Theta_B$  parameters were first separately determined to a first approximation, by a study of calculated and observed intensities of  $HOO$  and  $OKO$  reflections. There are 6  $HOO$  and 8  $OKO$  reflections available on films made with molybdenum radiation, and the intensities of each series is fixed by 3 parameters. The blind manipulation of each of these two sets of simultaneous variables was somewhat simplified by the initial assumption that the atoms would occupy positions in the general regions of analogous atoms in the marcasite-type and löllingite-type crystals. In this way sets of tentative parameters were deduced, which made the order of intensity decrease in the 6 available  $HOO$  spectra, and the 8  $OKO$  spectra the same as actually observed. The fixing of so many variables with so few experimental intensities naturally permitted a certain latitude in parameter variation within which the observed intensity order was reasonably well satisfied.

The  $\Theta_A$  and  $\Theta_B$  parameters were then further refined by substituting these preliminary values into calculations for the determination of the intensities of all of the  $HKO$  spectra, out to approximately  $\sin \theta/\lambda = 1$ . The initial results were encouraging, but not in excellent agreement with observed intensity orders. The directions in which the parameters ought to be corrected were, however, apparent from the intensities. Accordingly, the intensities of numerous groups of critical spectra were recalculated many times with different combinations of the six variables involved, and after encouraging combinations were found, the entire system of intensities of all the 104  $HKO$  spectra were recalculated 4 successive times with successive minor improvements. The final results are given in table I. If these calculated values are rearranged into a continuous list, in order of decreasing intensity, this order is in excellent agreement with the observed order of decreasing intensity.

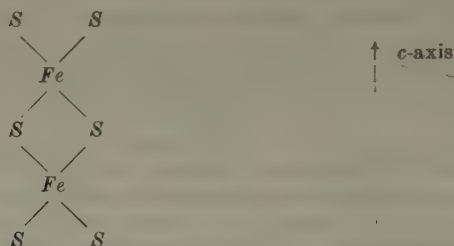
It should be remarked that the twinning with (100) as the twin plane is ordinarily responsible for the false orthorhombic symmetry displayed by gudmundite. While this kind of twinning was absent from the crystal finally employed for the experimental intensity records used in the fixing of the  $\Theta_A$  and  $\Theta_B$  parameters, this parameter analysis method is entirely independent of this kind of twinning because the  $HKO$  reflections are identical in direction for the two members of the

twin. If it can be determined that any crystal of the arsenopyrite group is twinned in this way only, then the  $\Theta_A$  and  $\Theta_B$  parameters can be accurately determined by a study of the intensities of the *HKO* spectra.

### The $\Theta_C$ Parameters.

The term *C*-axis is used here in its usual crystallographic sense. In order to refer the parameters to the customary left-handed co-ordinate system, the *Z* parameters are referred to a *C* axis, i. e., to an axis identical with *C*, but positive in the reverse sense.

In the simpler marcasite structure, the iron atoms have an octohedral environment of sulfur atoms. The octohedra share edges to form strings along the *c*-axis (new orientation). Omitting the unshared corners of the octohedra, the packing in these strings may be diagrammatically represented as follows:



In the more complex arsenopyrite structure, the octohedral environment of the iron consists of mixed atoms, three sulfur and three arsenic. The sharing of octohedra takes place alternately with a pair of sulfurs and a pair of arsenics in common:



As a result of the differing radii of the arsenic and sulfur atoms, the irons are necessarily displaced toward the smaller sulfurs, as indicated by the arrows. In the simpler marcasite structure, all atoms are on symmetry planes (which would appear on the above diagram as left-right planes normal to the paper). The packing requirements in arsenopyrite, above mentioned, remove this symmetry plane and displace the iron away from this ideal position by a small shift,  $\delta$ . In the deduction of the parameters for the arsenopyrite structure, it was assumed that the other atoms maintained their ideal positions, although the symmetry properties of the structure no longer rigidly require it. If this were strictly the case, the number of  $\Theta_C$  variables to be actually fixed would be reduced from 3 to 1.

The  $\Theta_{\bar{C}}$  parameters in the arsenopyrite group cannot be fixed by a study of the relative intensities of the *OOI* spectra, because extinctions permit the appearance of only 4 reflections of this series within the limits of the film. None of the orders of reflection from (10 $\bar{1}$ ) however, is extinguished, and there are 15 orders available in a film made with molybdenum radiation. Since the  $\Theta_A$  parameters had been already well fixed from the above mentioned study of the *HKO* intensities, there are only the  $\Theta_{\bar{C}}$  variables remaining to fix the intensities of the *HOH* reflections, and a study of their intensities ought to permit an approximate fixing of these variables. A few trials showed that the *HOH* spectra could be approximately duplicated with an iron shift,  $\delta$ , of approximately  $+16^\circ$  away from its ideal marcasite position.

These preliminary values of the  $\Theta_C$  parameters were then tested by substituting them into calculations for the intensities of the more general *HOL* reflections. It soon became apparent that the intensities did not check the observed order well, and it was necessary to assume that not only the iron atoms, but also the antimony and sulfur atoms as well, are shifted away from the ideal marcasite values. Numerous calculations on critical groups of intensities, followed by two successive calculations of all 126 *HOL* spectra, with successive improvements, served to determine the several shifts,  $\delta$ , away from the ideal positions. The final values are as follows:

$$\delta_{Fe} = + 18^\circ$$

$$\delta_{Sb} = - 3^\circ$$

$$\delta_S = + 4^\circ$$

The *HOL* intensities calculated for the parameters corresponding with these shifts are given in Table II. The order of these intensities is in excellent agreement with the observed order.

Table I.  
Calculated Intensities of *HKO* Spectra.

16	117																
15																	
14	90																
13																	
12	- 94	- 73	125	51													
11		61	- 9	- 60	19	134											
10	- 50	154	106	-117	2	65	29										
9		38	- 86	74	127	- 5	-124	82									
8	305	99	-140	- 59	172	14	- 1	13									
7		20	44	230	- 68	-103	72	173	- 63								
6	241	-355	17	236	121	-100	64	- 10	44								
5		197	173	- 13	-216	202	178	- 34	-116	115							
4	-415	-125	652	62	- 94	- 10	137	- 12	84	16							
3		436	-168	- 90	188	358	-148	- 84	98	148							
2	327	1035	375	-462	150	146	100	- 2	76	- 50							
1		352	-330	545	297	- 85	-206	234	123	- 30	71						
0	1053		-540		496		49		36		115					-34	
$\frac{K}{H}$	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24				







meters corresponding with the final intensity computations are given in Table IV.

Table IV.

primitive cell, $P 2_1/c$			side-centered cell, $B 2_1/d$		
$\varphi_a$	$\varphi_b$	$\varphi_c$	$\Theta_A$	$\Theta_B$	$\Theta_{\bar{C}}$
<i>Fe</i> $-108^\circ$	$5\frac{1}{2}^\circ$	$108^\circ$	$0^\circ$	$5\frac{1}{2}^\circ$	$108^\circ$
<i>Sb</i> $53\frac{1}{2}$	47	$47\frac{1}{2}$	$50\frac{1}{2}$	47	-3
<i>S</i> -128	52	240	56	52	184
$x_a$	$y_b$	$z_{\bar{c}}$	$X_A$	$Y_B$	$Z_{\bar{C}}$
<i>Fe</i> $-.300_0$	.015 <sub>3</sub>	.300 <sub>0</sub>	0	.015 <sub>3</sub>	.300 <sub>0</sub>
<i>Sb</i> .148 <sub>8</sub>	.130 <sub>5</sub>	.132 <sub>0</sub>	.140 <sub>3</sub>	.130 <sub>5</sub>	-.008 <sub>3</sub>
<i>S</i> $-.355_8$	.144 <sub>5</sub>	.666 <sub>8</sub>	.155 <sub>5</sub>	.144 <sub>5</sub>	.511 <sub>1</sub>

### Structural Details.

#### Interatomic Distances.

A systematic list of interatomic distances in gudmundite is given in table V. The *Fe* atoms are surrounded by 3 *Sb* atoms and 3 *S* atoms at the points of an irregular tetrahedron. The tetrahedra share *Sb*—*Sb* edges and *S*—*S* edges to form strings running along the *C* axis. The customary elongation of gudmundite crystals || *C* is doubtless connected with this string structure.

The shared edges may be regarded as lying on the "equator" of the octahedron while the remaining *Sb* and *S* lie at its "pole"<sup>1)</sup>. Adopting this nomenclature, the interatomic distances between atoms which are in contact are:

		computed	average
Within an octohedron	<i>Fe</i> — <i>Sb</i>	$\left\{ \begin{array}{l} \text{pole } Sb \quad 2.547 \text{ \AA} \\ \text{equatorial } Sb's \quad \left\{ \begin{array}{l} 2.598 \\ 2.563 \end{array} \right\} \end{array} \right.$	2.57 \AA <i>Fe</i> — <i>Sb</i>
	<i>Fe</i> — <i>S</i>	$\left\{ \begin{array}{l} \text{pole } S \quad 2.244 \\ \text{equatorial } S's \quad \left\{ \begin{array}{l} 2.242 \\ 2.221 \end{array} \right\} \end{array} \right.$	2.24 <i>Fe</i> — <i>S</i>
Between octohedra	<i>Sb</i> — <i>S</i>	2.613	2.61 <i>Sb</i> — <i>S</i>

1) M. J. Buerger, A common orientation and a classification for crystals based upon a marcasite-like packing. Amer. Mineralogist **22** (1937) 50.

Table V.  
Interatomic Distances between Nearest Neighbors  
in Gudmundite.

atom	co-ordinates	neighbor	co-ordinates			distance
<i>Fe</i>	<i>xyz</i>	<i>Sb</i>	$-x + \frac{1}{4}$	$y - \frac{1}{2}$	$-z + \frac{1}{4}$	2.54 <sub>7</sub>
		<i>Sb</i>	$x$	$y$	$z$	2.59 <sub>8</sub>
		<i>Sb</i>	$-x$	$-y$	$-z$	2.56 <sub>3</sub>
		<i>S</i>	$x - \frac{1}{4}$	$-y + \frac{1}{2}$	$z - \frac{1}{4}$	2.24 <sub>4</sub>
		<i>S</i>	$x$	$y$	$z$	2.24 <sub>2</sub>
		<i>S</i>	$-x$	$-y$	$-z + 1$	2.22 <sub>1</sub>
		<i>Fe</i>	$-x$	$-y$	$-z + 1$	2.69 <sub>9</sub>
		<i>Fe</i>	$-x$	$-y$	$-z$	4.04 <sub>3</sub>
<i>Sb</i>	<i>xyz</i>	<i>Fe</i>	$-x + \frac{1}{4}$	$y + \frac{1}{2}$	$-z + \frac{1}{4}$	2.54 <sub>7</sub>
		<i>Fe</i>	$x$	$y$	$z$	2.59 <sub>8</sub>
		<i>Fe</i>	$-x$	$-y$	$-z$	2.56 <sub>3</sub>
		<i>S</i>	$-x + \frac{1}{2}$	$-y$	$-z + \frac{1}{2}$	2.61 <sub>3</sub>
		<i>S</i>	$x$	$y$	$z$	3.50 <sub>0</sub>
		<i>S</i>	$x$	$y$	$z - 1$	3.23 <sub>9</sub>
		<i>S</i>	$x - \frac{1}{4}$	$-y + \frac{1}{2}$	$z - \frac{1}{4}$	3.25 <sub>0</sub>
		<i>S</i>	$x + \frac{1}{4}$	$-y + \frac{1}{2}$	$z - \frac{3}{4}$	3.35 <sub>2</sub>
		<i>S</i>	$-x + \frac{1}{4}$	$y - \frac{1}{2}$	$-z + \frac{1}{4}$	3.38 <sub>0</sub>
		<i>S</i>	$-x + \frac{1}{4}$	$y + \frac{1}{2}$	$-z + \frac{1}{4}$	3.51 <sub>8</sub>
		<i>Sb</i>	$-x$	$-y$	$-z$	3.20 <sub>5</sub>
		2 <i>Sb</i>	$x + \frac{1}{4}$	$-y + \frac{1}{2}$	$z + \frac{1}{4}$	3.33 <sub>0</sub>
		2 <i>Sb</i>	$-x + \frac{1}{4}$	$y + \frac{1}{2}$	$-z + \frac{1}{4}$	3.48 <sub>1</sub>
<i>S</i>	<i>xyz</i>	<i>Fe</i>	$x + \frac{1}{4}$	$-y + \frac{1}{2}$	$z + \frac{1}{4}$	2.24 <sub>4</sub>
		<i>Fe</i>	$x$	$y$	$z$	2.24 <sub>2</sub>
		<i>Fe</i>	$-x$	$-y$	$-z + 1$	2.22 <sub>1</sub>
		<i>Sb</i>	$-x + \frac{1}{2}$	$-y$	$-z + \frac{1}{2}$	2.61 <sub>3</sub>
		<i>Sb</i>	$x$	$y$	$z$	3.50 <sub>0</sub>
		<i>Sb</i>	$x$	$y$	$z + 1$	3.23 <sub>9</sub>
		<i>Sb</i>	$x + \frac{1}{4}$	$-y + \frac{1}{2}$	$z + \frac{1}{4}$	3.25 <sub>0</sub>
		<i>Sb</i>	$x - \frac{1}{4}$	$-y + \frac{1}{2}$	$z + \frac{3}{4}$	3.35 <sub>2</sub>
		<i>Sb</i>	$-x + \frac{1}{4}$	$y + \frac{1}{2}$	$-z + \frac{1}{4}$	3.38 <sub>0</sub>
		<i>Sb</i>	$-x + \frac{1}{4}$	$y - \frac{1}{2}$	$-z + \frac{1}{4}$	3.51 <sub>8</sub>
		<i>S</i>	$-x$	$-y$	$-z + 1$	3.55 <sub>8</sub>
		2 <i>S</i>	$x + \frac{1}{4}$	$-y + \frac{1}{2}$	$z + \frac{1}{4}$	3.26 <sub>3</sub>
		2 <i>S</i>	$-x + \frac{1}{4}$	$y + \frac{1}{2}$	$-z + \frac{5}{4}$	3.39 <sub>9</sub>

It will be noted that the three computed *Fe-Sb* distances differ over a range of .05 Å. An attempt was made to reduce this range by varying the several parameters, but trial shifts of the atoms invariably spoiled the intensity fit. Under any circumstances, it appears that the good

intensity fit assures correct average interatomic distances to within a few hundredths of an Ångstrom unit.

These interatomic distances are satisfied by the atomic radii given in the first column of table VI. Huggins' tetrahedral radii<sup>1)</sup> for *Sb* and *S* are listed in the second column.

Table VI.

	radii computed from parameters of gudmundite	Huggins' tetrahedral radii	$\Delta$
<i>Fe</i>	1.10 Å		
<i>Sb</i>	1.47	1.36 Å	+ .09 Å
<i>S</i>	1.13	1.04	+ .09

In each case the gudmundite radius exceeds Huggins' tetrahedral radius by .09 Å. This is the same general situation<sup>2)</sup> observed in *FeS<sub>2</sub>* and *FeAs<sub>2</sub>* and confirms the writer's view<sup>2)</sup> that the non-metallic interatomic distances in the marcasite, löllingite, and arsenopyrite groups are not the standard tetrahedral radius sums.

### Deviations of the Gudmundite Parameters from Ideal Marcasite Parameters.

#### General Situation.

The gudmundite structure represents a more general type of structure than the marcasite structure because gudmundite has a chemical formula *AB'B''*, whereas the marcasite formula type is the specialized *AB<sub>2</sub>*. This generalization results in (a) a superstructure<sup>3)</sup>4), (b) a readjustment of the more symmetrical marcasite-type packing to accomodate the three different sizes of atoms, and (c) may result in a further readjustment of the marcasite-type packing in response to a changed bonding

1) Linus Pauling, and M. L. Huggins, Covalent radii of atoms and interatomic distances in crystals containing electron-pair bonds. *Z. Kristallogr.* (A) 87 (1934) 118.

2) M. J. Buerger, Interatomic distances in marcasite and notes on the bonding in crystals of löllingite, arsenopyrite, and marcasite types. *Z. Kristallogr.* 97 (1937) 504—513.

3) M. J. Buerger, A systematic method of investigating superstructures, applied to the arsenopyrite crystal structural type. *Z. Kristallogr.* (A) 94 (1936) 425—438.

4) M. J. Buerger, The temperature-structure-composition behavior of certain crystals, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 20 (1934) 444—453.



situation. Change (a) is a lattice-translation and, or symmetry change and has already been studied in the interpretation of the Weissenberg photographs. Changes (b) and (c) may be studied by comparing the parameters of gudmundite,  $FeSbS$ , with the parameters of  $FeSb_2$  and  $FeS_2$ , all referred to the same reference frame. Gudmundite constitutes an excellent member of the arsenopyrite group for studying (b), for in gudmundite the radius differences are more extreme than in arsenopyrite proper.

In the following discussion, all the parameters of  $FeSbS$ ,  $FeSb_2$  and  $FeS_2$  are assumed to be precise. In such a discussion, slight parameter errors in the standards may void the discussion. This possible source of error, of course, does not enter into deviation discussions where the position of the atom in the standard is fixed by symmetry. Thus, only the discussions of the  $\Theta_A$  and  $\Theta_B$  parameters of  $Sb$  and  $S$  in gudmundite are subject to possible important errors. Regarding the possible errors of the standards,  $FeS_2$  and  $FeSb_2$ , the marcasite parameters have recently been restudied<sup>1)</sup> and it is likely that they are sufficiently precise for the purposes of this comparison. It is somewhat less certain to what extent the  $FeSb_2$  parameters<sup>2)</sup> can be relied upon for such critical discussions because they were fixed with so few reflection intensities (the parameters were fixed from powder photographs made with  $Fe$  radiation). That some slight changes in the  $FeSb_2$  parameters may be possible is suggested by the fact that this crystal is the only one of the marcasite or löllingite families which has interatomic distances<sup>3)</sup> corresponding with those calculated by the Huggins method.

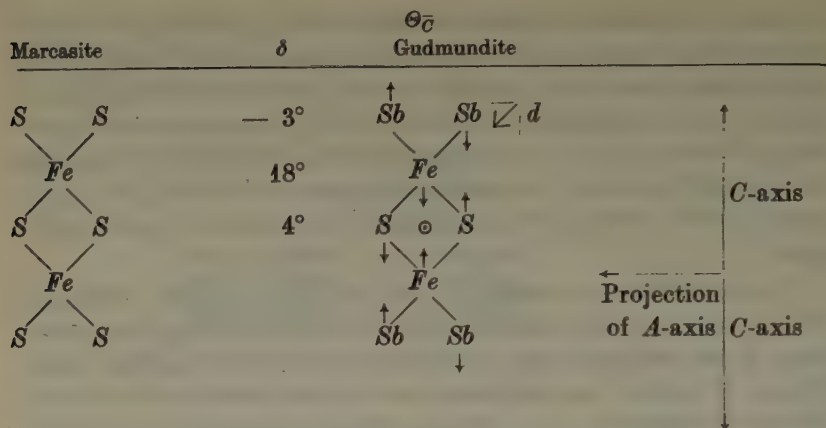
#### The $\Theta_C$ Parameter Displacements.

The  $\Theta_C$  displacements of the atoms in the gudmundite structure may be succinctly summarized in the following diagrammatic comparison, which represents sections along the "equators" of the linked octohedra which extend along the  $C$  axes of the structures:

1) M. J. Buerger, Interatomic distances in marcasite and notes on the bonding in crystals of löllingite, arsenopyrite, and marcasite types. *Z. Kristallogr.* **97** (1937) 504—513.

2) Hägg, Gunnar, X-ray studies on the binary systems of iron with nitrogen, phosphorus, arsenic, antimony and bismuth. *Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis*. Ser. IV, Vol. 7, No. 4 (1929) 78—88.

3) M. J. Buerger, Interatomic distances in marcasite and notes on the bonding on crystals of löllingite, arsenopyrite, and marcasite types. *Z. Kristallogr.* **97** (1937) 511.



An interpretation of these displacements is as follows: In the first place, the *Fe* atom in marcasite is packed symmetrically between four identical *S* atoms. In gudmundite, it is packed unsymmetrically between two large *Sb* atoms and two small *S* atoms. The displacement of the *Fe* atom in gudmundite is obviously due to a displacement away from the pair of large *Sb* atoms toward the pair of small *S* atoms. This displacement causes neighboring iron atoms to approach one another on opposite sides of the symmetry center in the string (see above diagram). The approach brings the *Fe* atoms within 2.64 Å of one another in gudmundite, which is not far from their doubled effective radius. If there is no bond between these two *Fe* atoms, this close approach should be the cause of extreme repulsion between these two atoms. The approach of metal shells is the closer in other similar structures the smaller the radius of *S* and the larger the radius of the *Fe*, or their proxies. Thus, in *CoSbS* and *NiSbS*, the approach of the metal shells would be even more extreme and a decreasing stability of these compounds in the arsenopyrite type would be expected. This is undoubtedly an important factor in the crystallization of these compounds in the cobaltite type.

The key to the  $\Theta_{\bar{C}}$  displacements of the *Sb* and *S* atoms is provided by a study of a packing model of the structure<sup>1</sup>). The model shows that each of the *Sb* and *S* atoms in the above diagram is bonded to an *Fe* atom of another string (not shown) which is the glide equivalent of the *Fe* atom whose  $\Theta_{\bar{C}}$  displacement has just been discussed. The displacements of these glide equivalent *Fe* atoms drag the attached *Sb* and *S* atoms along in the direction indicated. From the

1) M. J. Buerger, The symmetry and crystal structure of the minerals of the arsenopyrite group. *Z. Kristallogr.* 95 (1936) Figs. 7 and 8, pp. 408—409.

magnitudes of the  $\delta$ 's given in the above diagram, it is evident that the *Sb* and *S* atoms are dragged along by about equal amounts, but that the absolute amount is only about one sixth of the original *Fe* displacement. From this it is evident that the strain of packing adjustment dies out rapidly away from the original displaced atom.

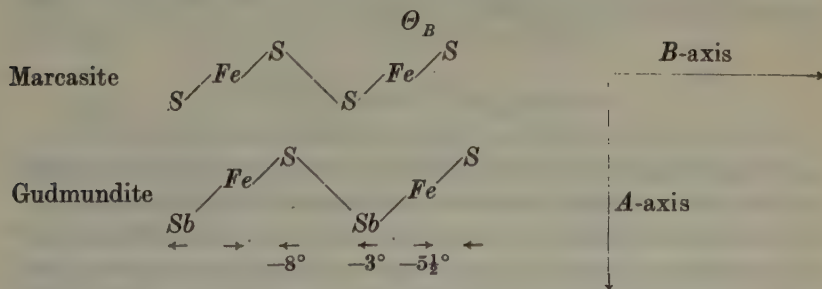
### The $\Theta_B$ Parameter Displacements.

The comparison of marcasite-like  $\theta_b$  parameters and gudmundite  $\Theta_B$  parameters is given in Table VII.

Table VII.

	$\theta_b$ parameters in <i>FeSb<sub>2</sub></i>	$\theta_b$ parameters in <i>FeS<sub>2</sub></i>	corresponding $\Theta_B$ parameters of atoms in <i>Sb-Fe-S</i> row in gudmundite	displacements gudmundite away from marcasite-type positions
<i>Fe</i>	0	0	$5\frac{1}{2}$	+ $5\frac{1}{2}$
<i>Sb</i>	-130		-133	-3
<i>S</i>		136	128	-8

The relation between these displacements and their cause is best studied in the following comparative schemes:



This diagram illustrates the zig-zag strings of atoms which can be distinguished running parallel with the *B*-axis.

An interpretation of these displacements is as follows: In marcasite, the *Fe* is packed symmetrically between identical *S* atoms. In gudmundite, the *Fe* atom is packed between a large *Sb* atom and a small *S* atom. It is consequently displaced away from the *Sb* and toward the *S*. In a larger sense, each atom of the string is packed between two others of different dimensions. The change from marcasite to gudmundite is essentially one of replacing a small *S* atom by a large *Sb* atom. As a

result, both of the remaining *S* and *Fe* atoms are pushed away from the new, larger *Sb* atom, which remains nearly stationary.

A second less prominent feature of these displacements is a slight movement of the *Sb* atom which also drags its neighbors in the negative direction. Study of a packing model<sup>1)</sup> of the structure shows that this movement is away from the immediate vicinity of a glide plane, and suggests that the physical reason for it is a repulsion of the large *Sb* atom away from its glide equivalent which it almost touches and which moves in the opposite direction, making the total repulsive movement about  $6^\circ \Theta_B$ .

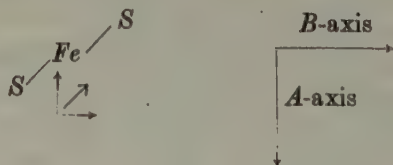
#### The $\Theta_A$ Parameter Displacements.

The comparison of marcasite-like  $\Theta_a$  parameters and gudmundite  $\Theta_A$  parameters is given in table VIII.

Table VIII.

	$\Theta_a$ parameters in $FeSb_2$ referred to doubled gudmundite- type cell and gudmundite origin	$\Theta_a$ parameters in $FeS_2$ referred to doubled gudmundite- type cell and gudmundite origin	$\Theta_A$ parameters of gudmundite	displacements in gudmundite away from marcasite- type positions
<i>Fe</i>	$0^\circ$	$0^\circ$	$0^\circ$	$0^\circ$
<i>Sb</i>	$57\frac{1}{2}$		$50\frac{1}{2}^\circ$	$-7^\circ$
<i>S</i>		$54^\circ$	$56^\circ$	$+2^\circ$

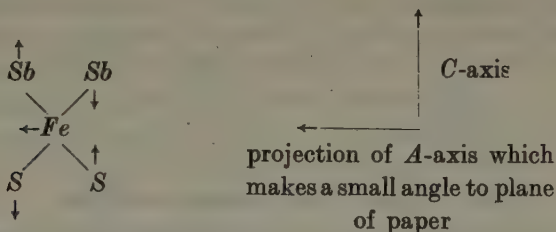
The zero displacement of the *Fe* is interesting and apparently results from two counteracting displacement tendencies. The displacement of *Fe*, just discussed under  $\Theta_B$  displacement, can be resolved into two components, one of which is parallel to the *B*-axis and just discussed, the other parallel with the *A*-axis:



<sup>1)</sup> M. J. Buerger, The symmetry and crystal structure of the minerals of the arsenopyrite group. *Z. Kristallogr.* 95 (1936) Figs. 7 and 8, 108—109.



The  $A$  component would normally tend to give the  $Fe$  atom a small negative  $\Theta_A$  parameter. This tendency, however, is counteracted by another in the opposite direction, resulting from the  $\Theta_A$  displacements. This is due to the forcing out of the  $Fe$  from between the pair of  $Sb$  and  $S$  atoms which approach one another:



In gudmundite, these two opposing  $A$  displacements apparently neutralize one another.

The comparatively high negative  $Sb$  displacement tends to bring the  $Sb$  atom closer to its centrosymmetrically equivalent, near-by neighbor which is attached to the same  $Fe$  co-ordination octohedron. This develops the closest  $Sb$ - $Sb$  spacing in the structure, namely 3.20 Å, which is only slightly greater than the doubled effective  $Sb$  radius in gudmundite, 2.94 Å. It is possible that this may reflect the formation of a secondary bond. A similar, but not identical, bond exists in löllingite<sup>1</sup>), between  $As$  atoms of the same  $Fe$  co-ordination octohedron.

### The Parameters of Arsenopyrite.

The complete displacement picture, discussed for gudmundite above, was not revealed in the study of arsenopyrite. This is partly accounted for by the considerably lesser displacements in arsenopyrite as a consequence of the less exaggerated atomic radius differences. Thus the most prominent parameter displacement for the arsenopyrite structural type, namely the  $\Theta_{\bar{C}}$  displacement of  $Fe$ , is 18° in gudmundite and only 9° in arsenopyrite proper. The other displacements, which are much smaller than this one, may be assumed to be quite small indeed in the case of arsenopyrite.

In the second place, it was necessary to work with an arsenopyrite "crystal" which was known to be a twinned intergrowth. Computed reflection intensities were therefore the average reflection intensities

1) M. J. Buerger, A common orientation and a classification for crystals based upon a marcasite-like packing. *Amer. Mineralogist* 22 (1937) 51—52.

from the two components of the twin. Parameters are sought blindly in investigations of this sort, and great accuracy is difficult to obtain. When it becomes possible to experiment with single-crystal fragments of arsenopyrite, it is likely that a new, detailed study of its parameters will show small corrections from those published in at least the following instances and directions:

	$\Theta_A$	$\Theta_B$	$\Theta_C$
<i>Fe</i>		+	
<i>As</i>		$\pm$	-
<i>S</i>		$\pm$	+

### The Limits of the Arsenopyrite Type.

A study of the details of the gudmundite structure suggests a basis for understanding why chemically acceptable compounds do not always crystallize in the arsenopyrite crystal structural type. Suppose that the general löllingite-type chemical formula is written  $AB'_2$ , and the general marcasite-type chemical formula  $AB''_2$ , then the general arsenopyrite-type chemical formula may be written in the double-salt form  $AB'_2 \cdot AB''_2$ , or, more simply, as  $AB'B''$ . The elements conceivably involved here are:

<i>A</i>	<i>B'</i>	<i>B''</i>
<i>Fe</i>	<i>P</i>	<i>S</i>
<i>Co</i>	<i>As</i>	<i>Se</i>
<i>Ni</i>	<i>Sb</i>	<i>Te</i>
<i>Ru</i>	<i>Bi</i>	
<i>Rh</i>		
<i>Pd</i>		
<i>Os</i>		
<i>Ir</i>		
<i>Pt</i>		

In addition to these elements, solid solutions are known to be possible in which elements from one position, say *A*, proxy for those in another position, say *B'*.

The study of gudmundite makes it appear that the following features are inherent aspects of the arsenopyrite structural type:

a) A difference in size of the *B'* and *B''* atoms produces a distortional departure from the marcasite type, as a result of which, each *A* atom is made to approach a centrosymmetrical equivalent.

b) In gudmundite, a *B'* atom approaches closely to its centrosymmetrical equivalent, attached to the same *A* co-ordination octohedron.

This approach is presumably in response to the formation of a bond between  $B'$  atoms. The same general situation is also true in the löllingite-type<sup>1)</sup>, in which structure this bond is also between  $B'$  atoms of the same  $A$  co-ordination environment, but directed in a different crystallographic direction.

c) In gudmundite there is a slightly supernormal distance from a  $B'$  atom to its glide equivalent, attached to the same  $A$  co-ordination octohedron. This evidently indicates a repulsion between the  $B'$  atoms which are not mutually attracted by the bond discussed in b).

The compounds listed above may also conceivably crystallize in the cobaltite ( $F-1$ ) type. Unfortunately no study of the parameters of a member of this structural type has been made. The structure, however, does not permit two  $B'$  atoms to approach one another to form the bond mentioned in b) above, without loss of symmetry. On the other hand, the structure does not necessitate the extreme packing distortion mentioned in a) above.

The specific properties of the arsenopyrite and cobaltite types can be summarized as follows:

	Packing distortion	Additional bonds between two $B'$ atoms
Arsenopyrite type	Severe, especially for $A$ atoms	Permitted by structural type
Cobaltite type	Little	Not permitted by isometric structural type

It appears likely that compounds of the type under consideration tend to form the  $B'-B'$  bond mentioned in b) above. If this is correct, then it is evident that all compounds of this type capable of packing into the arsenopyrite structural type will do so because this structure permits the approach of pairs of  $B'$  atoms and thus favors the formation of the bond. If, however, the relation between atomic diameters is such that packing in the arsenopyrite type would give rise to a very close approach between  $A$  atoms, the arsenopyrite packing type cannot be assumed by the compound and the cobaltite packing type must be assumed instead.

A close approach between  $A$  atoms is enhanced by:

I. Increase in relative radius of  $A$  atoms compared with the radii of  $B'$  and  $B''$  atoms.

1) M. J. Buerger, A common orientation and a classification for crystals based upon a marcasite-like packing. *Amer. Mineralogist* 22 (1937) 51—52.

II. Increase in the deviation parameter,  $\delta$ , of the  $A$  atom, which is a function, chiefly, of the radius ratio  $R_{B'}/R_{B''}$ . The greater this ratio, the greater is  $\delta$ , and the closer do the  $A$  atoms approach. The parameter,  $\delta$ , is also increased by the approach of  $B'$  atoms to one another due to the  $B'-B'$  bond.

This theory can be tested out on the known  $AB'B'$  compounds. These can be conveniently discussed from the matrix

		increasing ratio $\frac{R_{B'}}{R_{B''}} \longrightarrow$			
increasing radius of $A$  $\downarrow$	$FePS$	$FeAsS$	$FeSbS$	$FeBiS$	
	$CoPS$	$CoAsS$	$CoSbS$	$CoBiS$	
	$NiPS$	$NiAsS$	$NiSbS$	$NiBiS$	
		(Wolfachite)			
Arsenopyrite type		{ pure compound :	<div></div>		
		{ solid solution :	<div></div>		
Cobaltite type		{ pure compound :	<div></div>		
		{ solid solution :	<div></div>		

All known examples of arsenopyrite and cobaltite types are contained in this scheme. The known crystals are indicated in the scheme for both pure compounds and for solid solutions. It will be observed that, with the exception of the doubtful mineral species, wolfachite, compounds with small  $A$  atoms are arsenopyrite-type crystals, while compounds with large  $A$  atoms are cobaltite-type crystals. This is in accordance with the considerations discussed above.

### The Arsenopyrite-Type Compounds.

The series of arsenopyrite-type compounds, *FePS*, *FeAsS*, *FeSbS*, *FeBiS*, is one of increasing radius ratio,  $R_{B'}/R_{B''}$ . It is consequently a series of increasing  $\delta$  and increasing departure from the undistorted marcasite type of packing, which departure implies bent bonds. It is also a series in which the radius of the  $B'$  atom, which constitutes half of the octohedral coordination environment of the  $Fe$  atom, increases; this increase in radius causes mutual electrostatic shell repulsion of  $B'$  atoms. Both of these effects makes the series *FePS*, *FeAsS*, *FeSbS*,



$FeBiS$ , one of increasing strain or potential energy. It should accordingly be a series of increasing unlikeliness of formation. With the exception of  $FePS$ , discussed below, this is the case, for  $FeAsS$  is a very common mineral,  $FeSbS$  is a very rare mineral known only from three Scandanavian localities<sup>1), 2), 3)</sup> and one Turkish locality<sup>4)</sup>, while  $FeBiS$  is unknown.

The first member of this series,  $FePS$ , is unknown as a mineral. From the point of view of structural distortions, however, it ought to be easily formed because the effective radii of  $P$  and  $S$  in marcasite-like structures are almost identical<sup>5)</sup>, and thus  $FePS$  would have no packing distortions. The apparent absence of  $FePS$  as a mineral may be due to the small size of the  $P$  atom; this tends to prevent a close approach of  $P$  atoms in pairs and may inhibit the formation of the  $B' - B'$  bond. Thus, the compound  $FePS$  may have a high potential in the arsenopyrite structural type due, not to structural distortion, but due to difficulty in permitting the  $P$  atoms coming close enough to form an essential bond. In nature, the phosphorus might, therefore, be fixed at lower potential by combining with oxygen to form phosphate.

Even if  $FePS$  is unknown as a pure mineral, there remains the possibility that it exists in solid solution with other arsenopyrite minerals and has escaped detection because the customary analytical routine does not expect its presence. The possibility evidently exists that  $FePS$  can be artificially prepared.

It should also be noted that compounds of the type  $ABSe$  and  $ABTe$  are also possible arsenopyrite and cobaltite type crystals. In these compounds, the displacement of the transition metal,  $A$ , toward the

smaller atom,  $B$  or  $\begin{vmatrix} S \\ Se \\ Te \end{vmatrix}$ , of the formula  $AB \begin{vmatrix} S \\ Se \\ Te \end{vmatrix}$ , ought to be reduced and even reversed compared with its displacement in arsenopyrite and gud-

1) K. Johansson, Mineralogische Mitteilungen, I. Gudmundit, ein neues Mineral innerhalb der Markasitgruppe. Z. Kristallogr. (A) 68 (1928) 87—94.

2) Sven Gavelin, Auftreten und Paragenese der Antimonminerale in zwei Sulfidvorkommen im Skelleftefælde, Nordschweden. Sveriges Geol. Undersök., ser. C., no. 404, 1936.

3) Paul Ramdohr, Antimonreiche Paragenesen von Jakobsbakken bei Sulitelma, Norsk geologist tidsskrift 18 (1938) 275—289.

4) Albert Maucher, Das Antimonit- und Gudmunditvorkommen von Turhal (Türkei). Fort. Min. 22, part 3 (1937) pp. XLVI—XLVII.

5) M. J. Buerger, A common orientation and a classification for crystals based upon a marcasite-like packing. Amer. Mineralogist 22 (1937) 51—52.

mundite, due to the larger sizes of atoms  $Se$  and  $Te$ . Consequently, the compounds  $ABSe$  and  $ABTe$  ought to be arsenopyrite type crystals lacking much of the strain mentioned above in a), and hence, as  $S$  is successively replaced by  $Se$  and  $Te$  in the above diagram, the arsenopyrite-cobaltite boundary ought to move downward. A limit to the formation of any of these crystals is approached with these larger atoms, however, (and this also applies to compounds containing the larger  $Bi$  atom) because with increasing size, these atoms forming the octohedral  $Fe$  environment approach one another, giving rise to mutual shell repulsion from this new source. This tendency increases with reduction of the size of the transition atom, and thus in the direction  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Fe$ , because the smaller the transition atom, the nearer do the corners of its octohedral environment approach. Thus, in replacing  $S$  with  $Se$  and  $Te$ , the upper levels of the above table tend to be eliminated as possible crystals of any sort.

December 23, 1938, Mineralogical Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, U.S.A.

Received, February 11, 1939.

---

# Kristallographische Berechnungen und Konstruktionen mittels des reziproken Gitters.

Von W. F. de Jong und J. Bouman.

## Zusammenfassung.

Es wird eine Übersicht der Fälle gegeben, in denen das reziproke Gitter mit Vorteil herangezogen wird. Das Auffinden des Gitters wird beschrieben und an einem Beispiel (Babingtonit) erläutert. Einige Rechnungen werden am reziproken Gipsgitter durchgeführt.

## Einleitung.

In früheren Abhandlungen<sup>1)</sup> haben wir Methoden beschrieben, nach denen man bequem das reziproke Gitter eines Kristalles herleiten kann. Diese Methoden möchten wir retigraphische nennen, und den Spektrograph, mit dem die Aufnahmen hergestellt werden, einen Retigraph, sowie die Aufnahmen selbst retigraphische oder kurz Netzaufnahmen.

Es liegt nun auf der Hand, dieses Gitter zur Ableitung der Kristallelemente zu benutzen, indem man zur Erhöhung der Genauigkeit die Goniometerwinkelmessungen heranzieht. Ferner kann, wie schon viele Autoren vorher betont haben<sup>2)</sup>, das Gitter bei weiteren Kristallberechnungen ebenfalls Dienste leisten, so daß die oft wenig eleganten, sphärischen Rechnungen umgangen werden können<sup>3)</sup>. Wir beabsichtigen zuerst eine Zusammenstellung der betreffenden, schon längst bekannten Formeln in neuer Schreibart zu geben, und dann einige Rechenfälle an Beispielen durchzuführen. Am Schluß findet sich ein mathematischer Anhang, worin eine neue Ableitung der Formeln und eine nähere Betrachtung derselben gegeben werden.

## Eigenschaften eines Punktgitters.

Nimmt man einen der Gitterpunkte als Nullpunkt  $O$  und drei konjugierte Punktreihen durch  $O$  als Achsen an, so nennen wir die Punktabstände auf diesen Achsen — absolute Achsenlängen —  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und die Achsenwinkel  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . Weiterhin wird festgesetzt:

1) Z. Kristallogr. 98 (1938) 456; 99 (1938) 326; 100 (1938) 275. — Physica V (1938) 188; V (1938) 220; V (1938) 817.

2) Vgl. P. P. Ewald, Z. Kristallogr. 56 (1924) 129; P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie I (1924) 107; weiter auch B. Hecht, Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. V (1887) 579, obschon er den Begriff „reziprokes Gitter“ nicht verwendet.

3) Zur praktischen Kristallberechnung benutzt man die Formeln (I)–(IX).

$$a^2 = g_{11}; \quad b^2 = g_{22}; \quad c^2 = g_{33};$$

$$ab \cos \gamma = g_{12} = g_{21}; \quad bc \cos \alpha = g_{23} = g_{32}; \quad ca \cos \beta = g_{31} = g_{13}.$$

Die Länge eines Fahrstrahles  $r$  von  $O$  nach dem Punkte  $[[mnp]]$  ist dann

$$r^2 = g_{11} m^2 + g_{22} n^2 + g_{33} p^2 + 2g_{12} mn + 2g_{23} np + 2g_{31} pm. \quad (1)$$

Der Winkel  $\vartheta$  in  $O$  zwischen den Fahrstrahlen nach  $[[m_1 n_1 p_1]]$  und  $[[m_2 n_2 p_2]]$  ergibt sich aus

$$r_1 r_2 \cos \vartheta = g_{11} m_1 m_2 + g_{22} n_1 n_2 + g_{33} p_1 p_2 + g_{12} (m_1 n_2 + m_2 n_1) + g_{23} (n_1 p_2 + n_2 p_1) + g_{13} (p_1 m_2 + p_2 m_1) = L_{12}. \quad (2)$$

Das Volumen des primitiven Parallelipeds auf  $a, b, c$  ist

$$V_p = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

$$= 2abc \sqrt{\sin \sigma \sin (\sigma - \alpha) \sin (\sigma - \beta) \sin (\sigma - \gamma)}$$

$$= abc \sqrt{\begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma & \cos \beta \\ \cos \gamma & 1 & \cos \alpha \\ \cos \beta & \cos \alpha & 1 \end{vmatrix}} = abc \sqrt{\Delta_p}, \quad (3)$$

wo

$$\sigma = \frac{1}{2}(\alpha + \beta + \gamma).$$

### Konstruktionen in einem Punktgitter.

a) Die Entfernung von  $O$  bis zum Punkte  $[[mnp]]$ . In der Ebene  $ab$  zieht man den Kreis mit Radius  $c$  um  $O$  als Mittelpunkt und

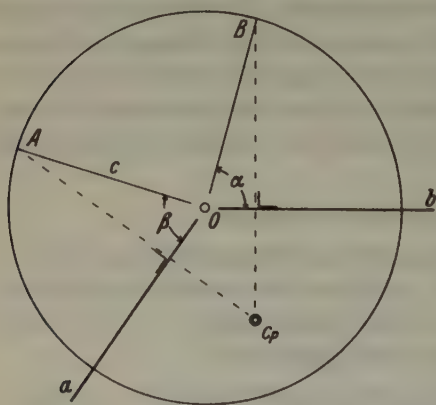


Fig. 1. Konstruktion des Punktes  $c_p$ .

konstruiert die senkrechte Projektion  $c_p$  des Punktes  $[[001]]$ . Zu diesem Zwecke trägt man längs  $a$  den Winkel  $\beta$  und längs  $b$  den Winkel  $\alpha$  ab, und errichtet aus den Schnittpunkten mit dem Kreise  $A$  und  $B$ , Lote auf  $a$ , bzw.  $b$ . Der Schnittpunkt dieser Lote ist  $c_p$  (Fig. 1).

Verbindet man  $O$  mit  $[[mnp]]$  und errichtet auf dieser Geraden ein Lot durch  $c_p$ , so ist die Verbindungsgerade von  $O$  und dem Schnittpunkt dieses Lotes mit dem Kreise, die Rich-

tung der in die Ebene  $ab$  umgeklappten Strecke  $[[mn0]] - [[mnp]]$ . Indem man diese Richtung in  $[[mn0]]$  zieht und  $p \times c$  darauf abträgt,





$$a' = \frac{bc \sin \alpha}{V_p} T = \frac{\sin \alpha}{a \sqrt{\Delta_p}} T, \quad \text{usw.}$$

$$\begin{aligned} \cotg \frac{1}{2} \lambda &= \frac{1}{\sin(\sigma - \alpha)} \sqrt{\frac{\sin(\sigma - \alpha) \sin(\sigma - \beta) \sin(\sigma - \gamma)}{\sin \sigma}} \\ &= \frac{\sqrt{\Delta_p}}{2 \sin \sigma \sin(\sigma - \alpha)}, \quad \text{usw.} \end{aligned}$$

wo  $T$  eine von den Kristallelementen unabhängige Konstante ist. Wenn  $T$  die Dimension  $[l^2]$  hat, erhalten die reziproken Achsen die Dimension  $[l]^{1/2}$ . Wir sprechen vom »Reziprozieren um  $T$ «. Umgekehrt sind die ursprünglichen Achsenlängen und Winkel:

$$a = \frac{b'c' \sin \lambda}{V_p} T = \frac{\sin \lambda}{a' \sqrt{\Delta_p}} T, \quad \text{usw.}$$

$$\begin{aligned} \cotg \frac{1}{2} \alpha &= \frac{1}{\sin(\sigma' - \lambda)} \sqrt{\frac{\sin(\sigma' - \lambda) \sin(\sigma' - \mu) \sin(\sigma' - \nu)}{\sin \sigma'}} \\ &= \frac{\sqrt{\Delta_p'}}{2 \sin \sigma' \sin(\sigma' - \lambda)}, \quad \text{usw.} \end{aligned}$$

Weiter gilt

$$V_p' = \frac{T^3}{V_p}.$$

Für die Richtungen der positiven Achsen gilt ( $T$  positiv):  $a \wedge a' < 90^\circ$ ;  $b \wedge b' < 90^\circ$ ;  $c \wedge c' < 90^\circ$ , wenn jeder der Winkel  $\alpha, \beta, \gamma, \lambda, \mu, \nu < 180^\circ$ . Im folgenden wird für  $T$  immer<sup>2)</sup> der Wert  $Q\lambda_0$  gewählt, und das betreffende reziproke Gitter wird kurz »das reziproke Gitter« genannt.  $Q$  ist eine Retigraphenkonstante, z. B. 40 mm,  $\lambda_0$  ist die Wellenlänge des benutzten monochromatischen Röntgenlichtes, z. B.  $\lambda_0 = 1,539 \text{ \AA}$  (Cu-Strahlung). Die Größenordnung von  $a, b, c$  beträgt einige  $\text{\AA}$ , die von  $a', b', c'$  einige mm.

Der Winkel  $\vartheta$  zwischen dem Fahrstrahl  $O - [m_1 n_1 p_1]$  im Punktgitter und dem Fahrstrahl  $O' - [m'_2 n'_2 p'_2]$  im korrespondierenden reziproken Gitter, ergibt sich aus

$$r_1 r'_2 \cos \vartheta = Q \lambda_0 (m_1 m'_2 + n_1 n'_2 + p_1 p'_2). \quad (4)$$

### Transformationsformeln.

Neue Achsen im Punktgitter. Nimmt man als neue Achsen die drei Punktreihen, welche im alten Achsensystem die Fahrstrahle

1) Vgl. E. Schiebold, Fortschritte der Röntgenforschung in Methode und Anwendung (1934) 74.  $T$  wird dort  $k^2$  genannt.

2) Bei der Auswertung von Winkelmessungen kann  $T$  derart gewählt werden, daß  $b' = 1$ .

von  $O$  nach  $[[m_1 n_1 p_1]]$ , nach  $[[m_2 n_2 p_2]]$  und nach  $[[m_3 n_3 p_3]]$  sind, und heißen die alten Koordinaten eines Punktes  $[[uvw]]$ , und die neuen  $[[UVW]]$ , dann gilt

$$\left. \begin{aligned} u &= m_1 U + m_2 V + m_3 W \\ v &= n_1 U + n_2 V + n_3 W \\ w &= p_1 U + p_2 V + p_3 W \end{aligned} \right\} \quad (\text{I})$$

Hieraus folgt:

$$\left. \begin{aligned} U &= m'_1 u + n'_1 v + p'_1 w \\ V &= m'_2 u + n'_2 v + p'_2 w \\ W &= m'_3 u + n'_3 v + p'_3 w \end{aligned} \right\}^{1)} \quad (\text{II})$$

wo

$$m'_1 = \frac{\begin{vmatrix} n_2 & n_3 \\ p_2 & p_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} m_1 & m_2 & m_3 \\ n_1 & n_2 & n_3 \\ p_1 & p_2 & p_3 \end{vmatrix}}, \quad m'_2 = -\frac{\begin{vmatrix} n_1 & n_3 \\ p_1 & p_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} m_1 & m_2 & m_3 \\ n_1 & n_2 & n_3 \\ p_1 & p_2 & p_3 \end{vmatrix}}, \quad n'_1 = -\frac{\begin{vmatrix} m_2 & m_3 \\ p_2 & p_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} m_1 & m_2 & m_3 \\ n_1 & n_2 & n_3 \\ p_1 & p_2 & p_3 \end{vmatrix}}, \text{ usw.}$$

Das Volumen des Parallelipipeds auf  $[[m_1 n_1 p_1]]$  usw. ist

$$V = \frac{\begin{vmatrix} m_1 & m_2 & m_3 \\ n_1 & n_2 & n_3 \\ p_1 & p_2 & p_3 \end{vmatrix}}{1}.$$

Dieses Parallelipiped ist primitiv, wenn die Determinante gleich 1 ist; die Achsen sind in diesem Fall konjugiert.

Die korrespondierenden neuen Achsen im reziproken Gitter. Achsenänderung im Punktgitter bringt Achsenänderung im reziproken Gitter mit sich. Wenn ein Punkt im alten reziproken Gitter die Koordinate  $[[hkl]]$  und im neuen  $[[HKL]]$  hat, so gilt:

$$\left. \begin{aligned} h &= m'_1 H + m'_2 K + m'_3 L \\ k &= n'_1 H + n'_2 K + n'_3 L \\ l &= p'_1 H + p'_2 K + p'_3 L \end{aligned} \right\} \quad (\text{III})$$

Hieraus folgt:

$$\left. \begin{aligned} H &= m_1 h + n_1 k + p_1 l \\ K &= m_2 h + n_2 k + p_2 l \\ L &= m_3 h + n_3 k + p_3 l \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV})$$

Geht man umgekehrt im reziproken Gitter zu neuen Achsen über,

1) Die Bezeichnung  $m'_1$ , usw. wird durch Formel (III) erklärt, die Größen sind die korrespondierenden Größen des reziproken Gitters.

so gelten für die Koordinatenänderungen im Punktgitter die Formeln (I) und (II), wobei

$$m_1 = \frac{\begin{vmatrix} n'_2 & n'_3 \\ p_2 & p_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} m'_1 & m'_2 & m'_3 \\ n'_1 & n'_2 & n'_3 \\ p'_1 & p'_2 & p'_3 \end{vmatrix}}, \quad \text{usw.}$$

### Das Auffinden des reziproken Gitters.

Die Form des reziproken Teilgitters. Wir wollen die Untersuchung eines triklinen Kristalles verfolgen. Gehört der Kristall einer höheren Symmetrieklasse an, dann sind von vornherein eine oder mehrere kristallographische Achsenrichtungen bekannt und man vollzieht die Untersuchung in der Weise, daß diesen Daten genügt wird.

An einem triklinen Kristall darf jedes nicht komplanare Kanten-triplet als kristallographisches Achsenkreuz gewählt werden; wir werden aber dasjenige das richtige (oder später auch das endgültige) nennen, welches längs den Kanten des primitiven Parallelipeds, das die drei kürzesten Kantenlängen aufweist, fällt. Das Bezeichnen der richtigen Achsen ist erst nach dem Auffinden des Bravais'schen Gitters möglich.

Am Anfang der Untersuchung wählen wir drei hervorragende Flächen, welche zweckmäßig ungefähr senkrecht aufeinander stehen, als vorläufige Pinakoide. Die Lote auf diesen Flächen sind alsdann die vorläufigen reziproken Achsen  $a'$ ,  $b'$ ,  $c'$ <sup>1)</sup>. Das Gitter heiße das reziproke Teilgitter. Die Winkel dieser Achsen sind genau bekannt oder können optisch genau gemessen werden, wir nennen sie  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $\nu$ . Die Längenverhältnisse findet man, indem einer vierten Fläche vorläufige Indizes beigegeben werden, am einfachsten (111). Das Lot auf diese Fläche verbindet im reziproken Gitter den Nullpunkt  $O'$  (000) mit dem Punkte (111). Die Winkel dieses Lotes mit den drei Achsen sind genau bekannt, wir nennen sie  $\pi_1$ ,  $\pi_2$ ,  $\pi_3$  (Fig. 3). Wo es nur auf die Verhältnisse der Längen ankommt, kann man diesem Fahrstrahl die Länge 1 geben. Die Formel (2) auf das Teilgitter angewendet, gibt:

$$\begin{aligned} a' \cos \pi_1 &= a'^2 + a' b' \cos \nu + a' c' \cos \mu, \\ b' \cos \pi_2 &= a' b' \cos \nu + b'^2 + b' c' \cos \lambda, \\ c' \cos \pi_3 &= a' c' \cos \mu + b' c' \cos \lambda + c'^2. \end{aligned}$$

1) Die fettgedruckten Buchstaben und Symbole sind in den Zeichnungen doppelt unterstrichen.



Die Determinante ist

$$\Delta' = \begin{vmatrix} 1 & \cos \nu & \cos \mu \\ \cos \nu & 1 & \cos \lambda \\ \cos \mu & \cos \lambda & 1 \end{vmatrix};$$

und

$$a' = \frac{\begin{vmatrix} \cos \pi_1 & \cos \nu & \cos \mu \\ \cos \pi_2 & 1 & \cos \lambda \\ \cos \pi_3 & \cos \lambda & 1 \end{vmatrix}}{\Delta'}, \quad b' = \frac{\begin{vmatrix} 1 & \cos \pi_1 & \cos \mu \\ \cos \nu & \cos \pi_2 & \cos \lambda \\ \cos \mu & \cos \pi_3 & 1 \end{vmatrix}}{\Delta'},$$

$$c' = \frac{\begin{vmatrix} 1 & \cos \nu & \cos \pi_1 \\ \cos \nu & 1 & \cos \pi_2 \\ \cos \mu & \cos \lambda & \cos \pi_3 \end{vmatrix}}{\Delta'}.$$

Hiermit sind die Achsenverhältnisse im reziproken Teilgitter bekannt. Zur Kontrolle dient die Beziehung:

$$a' \cos \pi_1 + b' \cos \pi_2 + c' \cos \pi_3 = 1.$$

Wird diese Kontrolle fortgelassen, so ist die Verwertung von  $\Delta'$  unnötig.

Ist die Fläche (111) weniger gut entwickelt, besser aber z. B. zwei Flächen, welche als (011) und (101) indiziert werden können, und sind

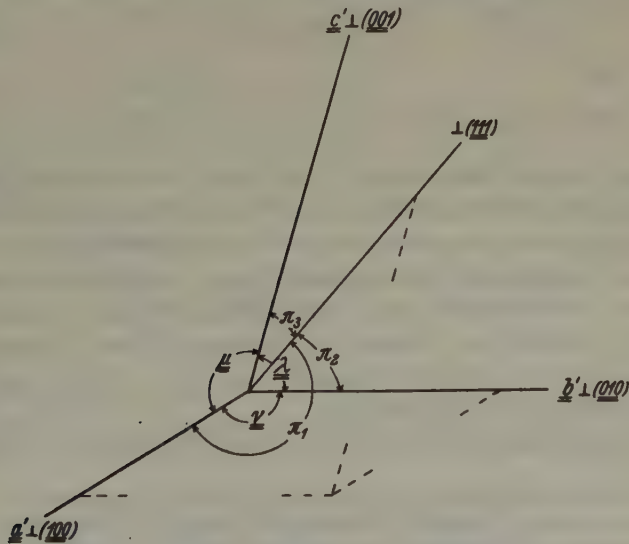


Fig. 3. Die Winkel zwischen den verschiedenen Loten.

die gemessenen Winkel wie in Fig. 4 angegeben, so findet man die Achsenverhältnisse aus

$$\frac{a'}{\sin \varepsilon} = \frac{c'}{\sin (\mu - \varepsilon)} \quad \text{und} \quad \frac{b'}{\sin \tau} = \frac{c'}{\sin (\lambda - \tau)}.$$

Die möglichst genaue Form des Teilgitters. Will man die Form dieses Teilgitters — und also auch des endgültigen reziproken Gitters und Bravais'schen Gitters — möglichst genau ableiten, so muß man alle Beobachtungen, also alle gemessenen Winkelwerte in Betracht

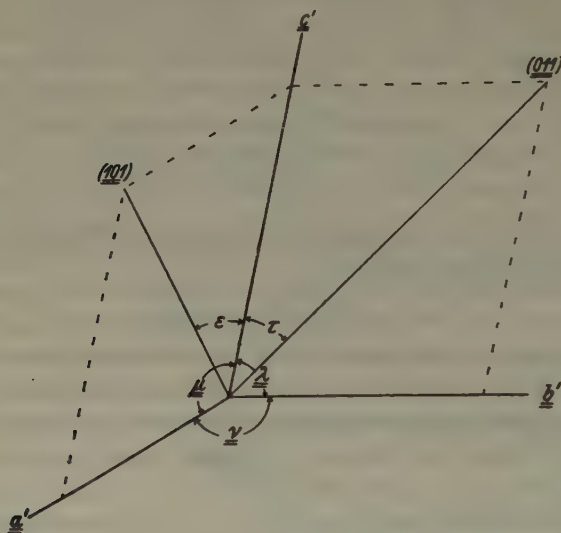


Fig. 4. Die Winkel zwischen den verschiedenen Loten.

ziehen. Die Aufgabe lautet alsdann: die Winkel und Achsenverhältnisse des reziproken Gitters derart zu bestimmen, daß die Summe der Quadrate der Differenzen zwischen gemessenen und berechneten Werten minimal wird. Diese Aufgabe, die mittels der Methode der kleinsten Quadrate gelöst wird, ist schematisch von Mallard behandelt und von Schrauf vollständig ausgearbeitet worden<sup>1)</sup>. Letzterer kommt zu sehr ausgedehnten Formeln. Die Anwendung des reziproken Gitters macht die Rechnung bedeutend übersichtlicher.

Der Zusammenhang zwischen einem Winkel  $\vartheta$  zwischen zwei Flächen

1) Die Differentiation ist bei E. Mallard [Traité de cristallographie I (1879) 295] nicht ganz richtig. Schrauf [Physikalische Mineralogie I (1866) 225] nimmt die sechs Elemente als Unbekannte an, so daß eine Gleichung abhängig wird. Vgl. auch A. Brezina, Methodik der Krystallbestimmung (1884) 223.

$(h_1 k_1 l_1)$  und  $(h_2 k_2 l_2)$  und den Elementen des reziproken Gitters wird in (2) gegeben:

$$r'_1 r'_2 \cos \vartheta = L'_{12}.$$

Sind mehr als 5 Winkel gemessen worden, so kann im allgemeinen nicht mehr als 5 Gleichungen gleichzeitig genügt werden, denn es gibt 5 Unbekannte  $g'$ , der sechsten, z. B.  $g'_{22}$ , kann der Wert 1 beigelegt werden.

Die mittels 5 Gleichungen berechneten  $g'$  bestimmen die Elemente eines reziproken (Teil-)Gitters, das wir das angenäherte nennen wollen. Die Elemente sind von denjenigen des in der obengenannten Aufgabe erwähnten Gitters, das wir das verbesserte nennen, nur wenig verschieden, so daß wir für die kleinen Differenzen die ersten Differentiale der Elemente, also auch die der  $g'$ , wählen dürfen, wodurch sich die Rechnung erheblich vereinfacht.

Das Differential eines Winkels, wenn die Größen  $g'$ , also auch die Elemente, als Veränderliche gewählt werden, ergibt sich aus:

$$\frac{d r'_1}{r'_1} + \frac{d r'_2}{r'_2} - \operatorname{tg} \vartheta d \vartheta^1) = \frac{d L'_{12}}{L'_{12}},$$

$$d \vartheta = \frac{d r'_1}{r'_1} \cotg \vartheta + \frac{d r'_2}{r'_2} \cotg \vartheta - \frac{d L'_{12}}{L'_{12}} \cotg \vartheta;$$

oder entwickelt

$$\begin{aligned} d \vartheta = & \left( \frac{h_1^2}{2 r_1'^2} + \frac{h_2^2}{2 r_2'^2} - \frac{h_1 h_2}{L'_{12}} \right) \cotg \vartheta d g'_{11} + \left( \frac{l_1^2}{2 r_1'^2} + \frac{l_2^2}{2 r_2'^2} - \frac{l_1 l_2}{L'_{12}} \right) \cotg \vartheta d g'_{33} \\ & + \left( \frac{h_1 k_1}{r_1'^2} + \frac{h_2 k_2}{r_2'^2} - \frac{h_1 k_2 + h_2 k_1}{L'_{12}} \right) \cotg \vartheta d g'_{12} \\ & + \left( \frac{k_1 l_1}{r_1'^2} + \frac{k_2 l_2}{r_2'^2} - \frac{k_1 l_2 + k_2 l_1}{L'_{12}} \right) \cotg \vartheta d g'_{23} \\ & + \left( \frac{l_1 h_1}{r_1'^2} + \frac{l_2 h_2}{r_2'^2} - \frac{l_1 h_2 + l_2 h_1}{L'_{12}} \right) \cotg \vartheta d g'_{31} \end{aligned}$$

Setzen wir die eingeklammerten Ausdrücke, multipliziert mit  $\cotg \vartheta$ , gleich  $A$ , usw. (genauer  $A_{12}$ ), so ist:

$$d \vartheta = A d g'_{11} + B d g'_{33} + C d g'_{12} + D d g'_{23} + E d g'_{31}. \quad (5)$$

Wir fordern:

$$\Sigma [\vartheta_{\text{gem}} - \vartheta_{\text{verb}}]^2 = \text{Minimum}^2).$$

Die Summierung umfaßt alle Winkel, auch diejenigen, welche bei der Bestimmung des angenäherten Gitters benutzt wurden. Die Forderung kann auch geschrieben werden:

$$\Sigma [(\vartheta_{\text{gem}} - \vartheta_{\text{ang}}) - (\vartheta_{\text{verb}} - \vartheta_{\text{ang}})]^2 = \text{Min.}$$

1)  $\vartheta$  in Radialen.

2) gem = gemessen; verb = verbessert; ang = angenähert.

Nennen wir die erste Differenz  $\delta$ , so ist:

$$\Sigma[\delta - d\vartheta]^2 = \text{Min.} \quad (6)$$

$d\vartheta$  ist eine Funktion der  $dg'$ , für das Minimum gilt also:

$$\Sigma[\delta - d\vartheta] \frac{\partial(d\vartheta)}{\partial(dg'_{11})} = 0, \quad \text{usw.} \quad (5 \text{ Gleichungen}).$$

Ausgeschrieben:

$$\Sigma[\delta - A dg'_{11} - B dg'_{33} - C dg'_{12} - D dg'_{23} - E dg'_{31}] A = 0, \quad \text{usw.}$$

Oder:

$$\begin{aligned} \Sigma(A\delta) - \Sigma(AA) dg'_{11} - \Sigma(AB) dg'_{33} - \Sigma(AC) dg'_{12} \\ - \Sigma(AD) dg'_{23} - \Sigma(AE) dg'_{31} = 0. \end{aligned}$$

In anderer Schreibart:

$$\begin{aligned} [A\delta] - [AA] dg'_{11} - [AB] dg'_{33} - [AC] dg'_{12} - [AD] dg'_{23} - [AE] dg'_{31} &= 0 \\ [B\delta] - [BA] dg'_{11} - [BB] dg'_{33} - [BC] dg'_{12} - [BD] dg'_{23} - [BE] dg'_{31} &= 0 \\ [C\delta] - [CA] dg'_{11} - [CB] dg'_{33} - [CC] dg'_{12} - [CD] dg'_{23} - [CE] dg'_{31} &= 0 \\ [D\delta] - [DA] dg'_{11} - [DB] dg'_{33} - [DC] dg'_{12} - [DD] dg'_{23} - [DE] dg'_{31} &= 0 \\ [E\delta] - [EA] dg'_{11} - [EB] dg'_{33} - [EC] dg'_{12} - [ED] dg'_{23} - [EE] dg'_{31} &= 0 \end{aligned}$$

worin:  $[A\delta] = A_{12}\delta_{12} + A_{13}\delta_{13} + \dots$ ;  $A_{12}, A_{13} \dots$  sind die Koeffizienten in den Gleichungen (5) und  $\delta_{12}, \delta_{13} \dots$  die Differenzen der Werte der gemessenen und angenäherten Winkel (deren fünf gleich 0 sind). Legt man den Messungen verschiedene Gewichte bei, so muß in (6) jede Form  $(\delta - d\vartheta)$  mit ihrer Gewichtsahl multipliziert werden.

Verbessert man die angenäherten  $g'$  mit den Werten, welche den letzten fünf Gleichungen genügen, dann bestimmen diese  $g'$  das verbesserte Teilgitter.

Größe und Form des vollständigen reziproken Gitters. Die absoluten Längen der vorläufigen reziproken Achsen findet man in der Weise, daß eine der Achsen  $a$ ,  $b$  oder  $c$  des entsprechenden Bravais'schen Gitters röntgenographisch gemessen wird; dies geschieht am genauesten mittels einer Pulveraufnahme, deren Linien mit solchen des Pulvers eines bekannten Kristalles geeicht werden. Mehrmals gelingt aber die richtige Indizierung nicht, und man wird zu einer Dreh- oder Kreisaufnahme<sup>1)</sup> veranlaßt. Die Genauigkeit einer Kreisaufnahme erhöht sich erheblich, wenn man die Wellenlänge der Röntgenstrahlung so wählt, daß der kleinste Kreis sehr klein wird. Wird nun z. B.  $a$  gemessen, so ist nach S. 320:

$$a' = \frac{\sin \lambda}{a \sqrt{d'}} Q \lambda_0;$$

1) Z. Kristallogr. 99 (1938) 326.



$b'$  und  $c'$  werden aus den schon bekannten Achsenverhältnissen ermittelt. Das in der beschriebenen Weise abgeleitete Gitter ist befriedigend genau, ist aber im allgemeinen nicht identisch mit dem vollständigen, es enthält wahrscheinlich nur einen Teil von dessen Punkten. Zur Vervollständigung des Teilgitters entwirft man nun mittels zwei oder mehr retigraphischen Aufnahmen von aneinander grenzenden reziproken Netzebenen das vollständige reziproke Gitter, daß in dieser Weise zwar nicht sehr genau gefunden wird, mit dem man aber leicht imstande ist, das Teilgitter zu vervollständigen, und sich so das vollständige reziproke Gitter mit befriedigender Genauigkeit herzustellen.

Nachdem das vollständige reziproke Gitter und also auch das richtige Bravais'sche Gitter gefunden wurden, sollen im letzteren die drei kürzesten konjugierten Achsen angezeichnet werden. Diese Achsen sind im allgemeinen die reziproken der drei kürzesten Achsen im reziproken Gitter, jedoch nicht immer. Wir können also im reziproken Gitter die drei kürzesten konjugierten Achsen mittels der Konstruktion a) anweisen, müssen uns aber hinterher auch im Bravais'schen Gitter davon überzeugen, ob die Wahl die richtige war<sup>1)</sup>. Die auf dieses Gitter bezogenen Größen werden einfach unterstrichen.

Das endgültige reziproke Gitter. Nachdem die drei kürzesten Achsen gewählt worden sind, gehen wir zur Aufstellung des Gitters selber über. Wir übernehmen ganz oder nahezu vollständig die Peacock'schen Regeln<sup>2)</sup>, und bekommen dann das endgültige Bravais'sche und reziproke Gitter.

Beispiel. Wir wählen als Beispiel Babingtonit. Ein Kristall von Arendal ist derart entwickelt, daß die Zone  $Mdc^3)$  vorherrscht. Diese Zonenachse wählen wir als vorläufige vertikale Kristallachse  $c$  und nehmen die Fläche  $c$   $(001)_D$  als Pinakoid  $(100)$ ;  $M$   $(\bar{1}10)_D$  als  $(010)$ ;  $m$   $(\bar{1}\bar{1}0)_D$  als  $(001)$  an (Fig. 5). Die vorläufigen reziproken Achsen (des reziproken Teilgitters) sind somit:

$$a' \perp c_D; b' \perp M_D; c' \perp m_D.$$

Der Kristall trägt keine Fläche, welche bequem als  $(111)$  gewählt werden kann, aber  $g$   $(\bar{1}\bar{1}1)_D$  und  $a$   $(100)_D$  sind gut entwickelt, so daß wir diesen Flächen die Indizes  $(101)$  und  $(011)$  beilegen. Die Winkel sind

1) Die Wahl der kürzesten Achsen wird einfacher, wenn wenigstens eine Achsenrichtung von vornherein bekannt ist, also für monokline und höher symmetrische Gitter, denn für ein Punktnetz und sein reziprokes gilt immer, daß die zwei kürzesten Achsen in einen mit den zwei kürzesten im anderen korrespondieren.

2) Amer. Mineral. 22 (1937) 588 u. 987.

3) Dana, A System of Mineralogy (1914). Den Buchstaben und Symbolen nach Dana ist im folgenden ein  $D$  angehängt.

$$\begin{array}{ll}
 m \wedge M = \lambda = 92^\circ 36' & m \wedge g = \epsilon = 64^\circ 36' \\
 m \wedge c = \mu = 112^\circ 12' & m \wedge a = \tau = 47^\circ 23' \\
 M \wedge c = \nu = 92^\circ 32' & \alpha' = 148^\circ 40'
 \end{array}$$

Nach den Formeln auf Seite 324 berechnen sich die Achsenlängen des reziproken Teilgitters (wenn  $b' = 1$  gesetzt wird) zu:

$$\alpha' = 1,1799; c' = 0,9645.$$

Aus einer Kreisaufnahme mit  $Fe \alpha$ - und  $\beta$ -Strahlung, bei der um die  $c$ -Achse gedreht wird, errechnet sich

$$c = 7,39 \text{ \AA}^1).$$

Weil

$$c' = \frac{Q \lambda_0 \sin \nu}{c \sqrt{A'}},$$

so folgt, bei  $Q = 40 \text{ mm}$  und  $\lambda_0 = 1,539 \text{ \AA}$  ( $Cu$ -Strahlung),

$$c' = 9,0176 \text{ mm},$$

$$b' = 9,3495 \text{ mm},$$

$$a' = 11,031 \text{ mm}.$$

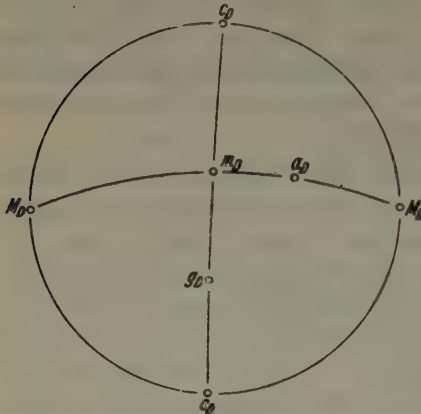


Fig. 5. Die stereographische Projektion einiger Flächen des Babingtonit.

Aus zwei retigraphischen Aufnahmen um die  $c$ -Achse geht hervor, daß  $a'$  halbiert werden muß und daß die

kürzesten, konjugierten reziproken Achsen sind  $\frac{1}{2}a', b'$  und die Punktreihe  $O'-(102)$ , d. h. die Linie  $\perp (2\bar{2}1)_D$ .

Die Länge dieser neuen Achse ist nach Formel (1) 8,6110 mm, so daß wir das folgende vollständige reziproke Gitter haben:

$$a' = \frac{1}{2} a' = 5,515 \text{ mm}, \quad b' = b' = 9,349 \text{ mm},$$

$$c' = O'-(102) = 8,6110 \text{ mm}.$$

Die Winkel der neuen Achsen werden mit Formel (2) im reziproken Teilgitter errechnet; man findet

$$\lambda = 94^\circ 21'; \mu = 75^\circ 50'; \nu = 92^\circ 32'.$$

Das mit diesem reziproken Gitter korrespondierende Bravais'sche Gitter wird mit den auf Seite 320 angeschriebenen Formeln abgeleitet:

$$a = 11,516 \text{ \AA} \quad \alpha = 86^\circ 9'$$

$$b = 6,6056 \text{ \AA} \quad \beta = 104^\circ 2'$$

$$c = 7,3900 \text{ \AA} \quad \gamma = 88^\circ 28'.$$

Diese Achsen erweisen sich als die drei kürzesten, so daß hiermit das vollständige Bravais'sche Gitter bekannt ist; die Aufstellung ist jedoch noch nicht die richtige. Wählen wir mit Richmond  $b$  als  $c$ -Achse, und setzen wir voraus, daß die zwei

1) Ganz in Übereinstimmung mit dem Befunde W. E. Richmonds [Amer. Mineral. 22 (1937) 630]. Pulveraufnahmen des Babingtonit von Arendal und Massachusetts zeigen die Identität der Mineralien der zwei Fundorte.



$$m_1 = \frac{\begin{vmatrix} n'_2 & n'_3 \\ p'_2 & p'_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} m'_1 & m'_2 & m'_3 \\ n'_1 & n'_2 & n'_3 \\ p'_1 & p'_2 & p'_3 \end{vmatrix}} = \frac{1}{4} - \frac{1}{2};$$

$$\begin{array}{lll} m_1 = \frac{1}{2}; & m_2 = -\frac{1}{2}; & m_3 = -\frac{1}{2}; \\ n_1 = \frac{1}{2}; & n_2 = -\frac{1}{2}; & n_3 = \frac{1}{2}; \\ p_1 = 0; & p_2 = -2; & p_3 = 0. \end{array}$$

Die Formeln (IV) werden also:

$$h = \frac{1}{2}h_D + \frac{1}{2}k_D + 0l_D; \quad k = -\frac{1}{2}h_D - \frac{1}{2}k_D - 2l_D; \quad l = -\frac{1}{2}h_D + \frac{1}{2}k_D + 0l_D.$$

(I) und (II), die Formeln für die Zonenachsentransformationen, lauten:

$$\begin{array}{ll} u_D = \frac{1}{2}u - \frac{1}{2}v - \frac{1}{2}w & u = 4u_D + 4v_D - \frac{1}{2}w_D \\ v_D = \frac{1}{2}u - \frac{1}{2}v + \frac{1}{2}w & v = 0u_D + 0v_D - \frac{1}{2}w_D \\ w_D = 0u - 2v + 0w & w = -4u_D + 4v_D + 0w_D. \end{array}$$

Wenn man nur makroskopische Eigenschaften des Kristalles beschreiben will, ist es natürlich erlaubt, alle Formeln mit einem Faktor zu multiplizieren.

### Weitere Anwendungen.

Nicht nur bei der Ableitung der Kristallelemente aus Winkelmessungen kann das reziproke Gitter und die  $g$ -Methode Dienste leisten, weitere Kristallberechnungen lassen sich leicht mit den Formeln (I)–(IX) ausführen.

Flächenwinkel. Sind das Bravais'sche Gitter und daher auch das reziproke Gitter bekannt, so können Berechnungen von Flächenwinkeln leicht vorgenommen werden. Zu diesem Zwecke versieht man die Punkte des reziproken Gitters mit den entsprechenden Flächensymbolen (vgl. Fig. 8). Die Fahrstrahlen aus  $O'$  sind die Lote auf den Flächen, und deren Winkel  $\vartheta$  können mittels der Formel (V) berechnet oder nach Konstruktion c) erhalten werden. (V) leitet sich direkt aus (2) ab.

$$\begin{aligned} r_{(h_1 k_1 l_1)} \cdot r_{(h_2 k_2 l_2)} \cos \vartheta = & g'_{11} h_1 h_2 + g'_{22} k_1 k_2 + g'_{33} l_1 l_2 \\ & + g'_{12} (h_1 k_2 + h_2 k_1) + g'_{23} (k_1 l_2 + k_2 l_1) + g'_{31} (l_1 h_2 + l_2 h_1) \end{aligned} \quad (\text{V})$$

$$r_{(hkl)}^2 = g'_{11} h^2 + g'_{22} k^2 + g'_{33} l^2 + 2g'_{12} hk + 2g'_{23} kl + 2g'_{31} lh. \quad (\text{VI})$$

Zonenachsenwinkel. Nimmt man im Bravais'schen Gitter einen Punkt als Nullpunkt an und versieht man die übrigen Punkte mit Zonen-symbolen (vgl. Fig. 7)<sup>1)</sup>, so kann der Winkel zwischen zwei Zonenachsen (Kristallkanten) als der Winkel zwischen den entsprechenden Fahrstrahlen in diesem Gitter nach Formel (VII) berechnet bzw. nach Konstruktion c) gefunden werden.

1) Das in dieser Weise eingerichtete Gitter kann das direkte genannt werden.



$$r_{[u_1 v_1 w_1]} \cdot r_{[u_2 v_2 w_2]} \cdot \cos \vartheta = g_{11} u_1 u_2 + g_{22} v_1 v_2 + g_{33} w_1 w_2 + g_{12} (u_1 v_2 + u_2 v_1) + g_{23} (v_1 w_2 + v_2 w_1) + g_{31} (w_1 u_2 + w_2 u_1) \quad (\text{VII})$$

$$r_{[uvw]}^2 = g_{11} u^2 + g_{22} v^2 + g_{33} w^2 + 2g_{12} uv + 2g_{23} vw + 2g_{31} wu \quad (\text{VIII})$$

Winkel zwischen Flächennormale und Zonenachse (Kristallkante). Dieser Winkel berechnet sich mittels Formel (IX), welche identisch mit (4) ist:

$$r_{(hkl)} \cdot r_{[uvw]} \cdot \cos \vartheta = Q \lambda_0 (hu + kv + lw). \quad (\text{IX})$$

Aus (IX) folgt, daß das Lot einer Fläche und eine Zonenachse zusammenfallen, mit anderen Worten, daß eine Fläche zu einer Zone gehört, wenn  $\cos \vartheta = 0$ , also

$$hu + kv + lw = 0.$$

Die Zonenebene, d. h. die Ebene senkrecht zur Zonenachse, ist im reziproken Gitter die Ebene durch  $O'$ , welche eine Anzahl Gitterpunkte enthält. Die »Indizes« dieser Ebene in bezug auf  $a' b' c'$  sind den Koordinaten der Zonenachse gleich.

Transformationsformeln sind auf S. 320 gegeben.

Quadratische Form. Die Glanzwinkel  $\vartheta$  der Röntgenreflexe sind:

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda_0^2}{4 T^2} [g'_{11} h^2 + g'_{22} k^2 + g'_{33} l^2 + 2g'_{12} hk + 2g'_{23} kl + 2g'_{31} lh].$$

Beispiel. Wir schließen mit der Ausführung einiger Berechnungen an Gips.



Fig. 7.  
Direktes Gitter.

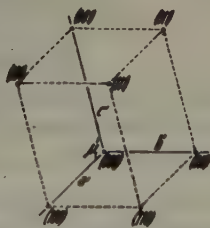


Fig. 8.  
Reziprokes Gitter.

$$\begin{aligned} a &= 5,639 \text{ \AA}^1) \\ b &= 15,150 \text{ \AA} \\ c &= 6,248 \text{ \AA} \\ \beta &= 113^\circ 50' / 3' \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (Q &= 40 \text{ mm}, \lambda_0 = 1,539 \text{ \AA}) \\ a' &= 11,936 \text{ mm} \\ b' &= 4,063 \text{ mm} \\ c' &= 10,773 \text{ mm} \\ \mu &= 66^\circ 9' / 3' \end{aligned}$$

1) Vgl. Z. Kristallogr. 100 (1938) 275. Setzt man  $b = 15,150 \text{ \AA}$ , so berechnen sich die übrigen Werte aus den Danaschen Angaben.

$$\begin{array}{llll}
g_{11} = 31,80 & g_{12} = 0 & g'_{11} = 142,47 & g'_{12} = 0 \\
g_{21} = 229,52 & g_{22} = 0 & g'_{22} = 16,511 & g'_{23} = 0 \\
g_{31} = 39,037 & g_{32} = -14,24 & g'_{33} = 116,04 & g'_{31} = 51,979.
\end{array}$$

Will man den Winkel zwischen  $C(\bar{1}02)$  und  $n(011)$  berechnen, so bestimmt man erst  $r_{(\bar{1}02)}$  und  $r_{(011)}$  nach Formel (VI) und mit diesen Größen nach (V) den Winkel  $\theta$ :

$$r_{(\bar{1}02)}^2 = 142,47 \cdot 1 + 116,04 \cdot 4 - 51,979 \cdot 4 = 398,71,$$

$$r_{(\bar{1}02)} = 19,968,$$

$$r_{(011)}^2 = 16,511 \cdot 1 + 116,04 \cdot 1 = 132,55,$$

$$r_{(011)} = 11,513,$$

$$r_{(\bar{1}02)} \cdot r_{(011)} \cdot \cos \theta = 116,04 \cdot 2 - 51,979 \cdot 1 = 180,10,$$

$$\cos \theta = \frac{180,10}{19,968 \cdot 11,513}$$

$$\theta = 38^\circ 25,6'.$$

Nach Dana, wo diese Flächen als  $c(001)$  und  $n(\bar{1}11)$  indiziert sind, ist

$$\theta = 38^\circ 25\frac{1}{2}'.$$

Der Winkel  $\theta$  zwischen der Fläche  $e(\bar{1}03)_D$  und der vertikalen Achse, welche für das Studium des sog. hemimorphen Zwillings von Interesse ist, wird nach (IX):

$$r_{[001]D} = r_{[001]} = c = 6,248 \text{ \AA}$$

$$r_{(\bar{1}03)D}^2 = r_{(\bar{1}03)}^2 = 142,47 \cdot 1 + 116,04 \cdot 9 - 51,979 \cdot 6 = 874,95,$$

$$r_{(\bar{1}03)} = 29,580 \text{ mm.}$$

$$\cos \theta = \frac{Q \lambda_0 (0 \cdot \bar{1} + 0 \cdot 0 + 1 \cdot 3)}{r_{[001]} \cdot r_{(\bar{1}03)}} = 0,99927.$$

$$\theta = 2^\circ 11' \text{ (nach Dana } 2^\circ 11\frac{1}{4}').$$

### Mathematischer Anhang.

Es mögen im Raume das direkte und das entsprechende reziproke Achsenkreuz mit demselben Nullpunkt liegen, die direkten (kristallographischen) Achsen seien  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  ( $a, b, c$  die Kanten des primitiven Parallelepipedes), die reziproken seien  $\vec{a'}, \vec{b'}, \vec{c'}$ . Jede Stelle des Raumes ist alsdann von zwei Koordinatentripeln gekennzeichnet, im ersten System von  $[xyz]$ , im zweiten von  $(x'y'z')$ ; die Koordinaten seien mit den betreffenden Achsenlängen gemessen. Kristallographische Bedeutung haben nur diejenigen Stellen, für die eines der Tripel aus ganzen Zahlen besteht, also entweder  $[xyz] \equiv [uvw]$  oder  $(x'y'z') \equiv (hkl)$ . Im ersten Fall sind die Stellen  $[uvw]$  die Gitterpunkte des direkten Gitters, im zweiten repräsentieren die  $(hkl)$  die Gitterebenen oder die Röntgeninterferenzen.

I. Die Formeln (1), (2), (3) nehmen wir als Grundlage. Man findet sie in jedem Lehrbuche, wenn man die  $g_{11}$  durch  $a^2$ ,  $g_{12}$  durch  $ab \cos \gamma$ , usw. ersetzt. Wenn man statt  $u, v, w$  schreibt  $u_1, u_2, u_3$ , ergibt sich:

$$r^2 = \sum g_{ik} u_i u_k;$$

$$r^{(1)} r^{(2)} \cos \theta = \sum g_{ik} u_i^{(1)} u_k^{(2)}.$$

Das Volumen des primitiven Parallepipeds wird:

$$V_p^2 = a^2 b^2 c^2 \begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma & \cos \beta \\ \cos \gamma & 1 & \cos \alpha \\ \cos \beta & \cos \alpha & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a^2 & ab \cos \gamma & ac \cos \beta \\ ab \cos \gamma & b^2 & bc \cos \alpha \\ ac \cos \beta & bc \cos \alpha & c^2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{vmatrix} = g. \\ V_p = \sqrt{g}. \quad (7)$$

II. Die reziproken Achsen wurden definiert:

$$a' = \frac{bc \sin \alpha}{V_p} T, \quad \text{usw.}$$

Es ist also

$$aa' \cos \alpha a' = \frac{abc \sin \alpha \cos \alpha a'}{V_p} T = T.$$

Und da  $a' \perp b$  und  $a' \perp c$ , ist:

$$a'b \cos a'b = 0, \quad a'c \cos a'c = 0. \quad (8)$$

Diese Gleichungen enthalten die beste Definition der reziproken Achsen<sup>1)</sup>.

Sind die Koordinaten des Endpunktes der  $a'$ -Strecke im direkten System  $[x_a', y_a', z_a']$  (im reziproken System also  $(1\ 0\ 0)$ ), so ist nach (2) und (8):

$$aa' \cos \alpha a' = g_{11} \cdot 1 \cdot x_a' + g_{21} \cdot 0 \cdot y_a' + g_{31} \cdot 0 \cdot z_a' + g_{12} (x_a' \cdot 0 + y_a' \cdot 1) \\ + g_{23} (y_a' \cdot 0 + z_a' \cdot 0) + g_{31} (z_a' \cdot 1 + x_a' \cdot 0) = g_{11} x_a' + g_{12} y_a' + g_{13} z_a' = T,$$

und auch:

$$a'b \cos a'b = g_{21} x_a' + g_{22} y_a' + g_{23} z_a' = 0, \\ a'c \cos a'c = g_{31} x_a' + g_{32} y_a' + g_{33} z_a' = 0.$$

Die Koordinaten des Endpunktes der  $b'$ -Strecke bzw.  $c'$ -Strecke, im direkten System, berechnen sich aus:

$$g_{11} x_{b'} + g_{12} y_{b'} + g_{13} z_{b'} = 0, \\ g_{21} x_{b'} + g_{22} y_{b'} + g_{23} z_{b'} = T, \\ g_{31} x_{b'} + g_{32} y_{b'} + g_{33} z_{b'} = 0; \\ g_{11} x_{c'} + g_{12} y_{c'} + g_{13} z_{c'} = 0, \\ g_{21} x_{c'} + g_{22} y_{c'} + g_{23} z_{c'} = 0, \\ g_{31} x_{c'} + g_{32} y_{c'} + g_{33} z_{c'} = T.$$

Aus diesen Gleichungen folgt:

$$x_{a'} = \frac{\begin{vmatrix} g_{22} & g_{23} \\ g_{32} & g_{33} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{vmatrix}} T; \quad y_{c'} = \frac{-\begin{vmatrix} g_{11} & g_{13} \\ g_{21} & g_{23} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{vmatrix}} T; \quad \text{usw.}$$

Multipliziert man die ersten drei Gleichungen mit  $x_{a'}$ , bzw.  $y_{a'}$  und  $z_{a'}$ , und bildet man die Summe, so findet man

$$g_{11} x_a'^2 + g_{22} y_a'^2 + g_{33} z_a'^2 + 2 g_{12} x_a' y_a' + 2 g_{23} y_a' z_a' + 2 g_{31} z_a' x_a' = T x_{a'}.$$

Das erste Glied ist nach (1) gleich  $a'^2$ , also gleich  $g'_{11}$ .

1) Ewald, a. a. O.

$$g'_{11} = x_a T = \frac{\begin{vmatrix} g_{22} & g_{23} \\ g_{32} & g_{33} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{vmatrix}} T^2. \quad (9)$$

In ähnlicher Weise können alle  $g'$  unmittelbar aus den  $g$  abgeleitet werden, es ist z. B.:

$$b'c' \cos \lambda = g'_{23} = g'_{32} = z_b T = y_c T = \frac{-\begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} \\ g_{31} & g_{32} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{vmatrix}} T^2. \quad (9)$$

Die Zähler sind die Unterdeterminanten der entsprechenden  $g$ -Terme. Setzt man für  $g$  und  $g'$  die Werte  $a^2, a'^2$  usw. ein, so bekommt man die bekannten Formeln für  $a', b', c', \lambda, \mu, \nu$ . Die Koordinaten sind also

$$\left. \begin{aligned} x_{a'} &= \frac{1}{T} g'_{11}; & x_{b'} &= \frac{1}{T} g'_{21}; & x_{c'} &= \frac{1}{T} g'_{31}; \\ y_{a'} &= \frac{1}{T} g'_{12}; & y_{b'} &= \frac{1}{T} g'_{22}; & y_{c'} &= \frac{1}{T} g'_{32}; \\ z_{a'} &= \frac{1}{T} g'_{13}; & z_{b'} &= \frac{1}{T} g'_{23}; & z_{c'} &= \frac{1}{T} g'_{33}. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

In gleicher Weise findet man die  $g$ -Werte unmittelbar aus den  $g'$ , z. B.:

$$g_{32} = g_{23} = \frac{-\begin{vmatrix} g'_{11} & g'_{13} \\ g'_{21} & g'_{23} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} g'_{11} & g'_{12} & g'_{13} \\ g'_{21} & g'_{22} & g'_{23} \\ g'_{31} & g'_{32} & g'_{33} \end{vmatrix}} T^2.$$

III. Oben wurden die direkten Koordinaten der im reziproken System gegebenen Punkte (100), (010) und (001) abgeleitet. Sind nun die Koordinaten eines Punktes im reziproken System  $(x' y' z')$ , so werden die Koordinaten  $[xyz]$  im direkten System:

$$\begin{aligned} x &= x' x_{a'} + y' x_{b'} + z' x_{c'} \\ y &= x' y_{a'} + y' y_{b'} + z' y_{c'} \\ z &= x' z_{a'} + y' z_{b'} + z' z_{c'} \end{aligned}$$

oder

$$\begin{aligned} T x &= g'_{11} x' + g'_{12} y' + g'_{13} z', \\ T y &= g'_{21} x' + g'_{22} y' + g'_{23} z', \\ T z &= g'_{31} x' + g'_{32} y' + g'_{33} z'. \end{aligned}$$

Aus diesen Formeln leiten sich ab:

$$\left. \begin{aligned} T x' &= g_{11} x + g_{12} y + g_{13} z, \\ T y' &= g_{21} x + g_{22} y + g_{23} z, \\ T z' &= g_{31} x + g_{32} y + g_{33} z. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

In diesen Formeln äußert sich wieder der reziproke Charakter. Die geometrische Bedeutung ist:

$$\begin{aligned} g_{11} x + g_{12} y + g_{13} z &= r a \cos \alpha = x' T, \\ x' &= \frac{(\vec{r} \cdot \vec{a})}{T}; & y' &= \frac{(\vec{r} \cdot \vec{b})}{T}; & z' &= \frac{(\vec{r} \cdot \vec{c})}{T}. \end{aligned}$$



## IV.

$$V_p^2 V_p'^2 - gg' = \begin{vmatrix} g_{11} g'_{11} + g_{12} g'_{12} + g_{13} g'_{13} & g_{11} g'_{21} + g_{12} g'_{22} + g_{13} g'_{23} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} =$$

$$= \begin{vmatrix} T^2 & 0 & 0 \\ 0 & T^2 & 0 \\ 0 & 0 & T^2 \end{vmatrix} = T^6.$$

Also

$$V_p V_p' = T^3. \quad (12)$$

V. Den Fahrstrahlenwinkel  $\theta$  findet man im direkten System aus (2):

$$r_{x_1 y_1 z_1} \cdot r_{x_2 y_2 z_2} \cdot \cos \theta = g_{11} x_1 x_2 + g_{22} y_1 y_2 + g_{33} z_1 z_2 + g_{12} (x_1 y_2 + x_2 y_1) \\ + g_{23} (y_1 z_2 + y_2 z_1) + g_{31} (z_1 x_2 + z_2 x_1) = x_1 (g_{11} x_2 + g_{12} y_2 + g_{13} z_2) \\ + y_1 (g_{21} x_2 + g_{22} y_2 + g_{23} z_2) + z_1 (g_{31} x_2 + g_{32} y_2 + g_{33} z_2).$$

Wenn die eingeklammerten Ausdrücke nach (11) substituiert werden, so erhält man:

$$r_1 r_2 \cos \theta = T (x_1 x'_2 + y_1 y'_2 + z_1 z'_2).$$

Dieser Ausdruck bestimmt also den Winkel zwischen dem Fahrstrahl im direkten Gitter nach  $[x_1 y_1 z_1]$  und dem Fahrstrahl im reziproken Gitter nach  $(x'_2 y'_2 z'_2)$ . Wenn die erste Stelle der direkte Gitterpunkt  $[uvw]$  ist, und die zweite der reziproke Gitterpunkt  $(hkl)$ , so erhält man (IX):

$$r_{[uvw]} \cdot r_{(hkl)} \cdot \cos \theta = T (uh + vk + wl). \quad (13)$$

VI. Die Ableitung der Transformationsformeln (III) und (IV) findet man am leichtesten aus der Forderung, daß  $r_1 r_2 \cos \theta$  im alten und neuen System denselben Wert hat, also nach (IX)

$$uh + vk + wl = UH + VK + WL.$$

Wenn man  $U, V, W$ , nach (II) substituiert, so findet man (III).

VII. Die Bezeichnung mit  $g$  ist der Relativitätstheorie entnommen<sup>1)</sup>. Setzt man

$$g_{11} = g_{22} = g_{33} = 1; \quad g_{12} = g_{23} = g_{31} = 0,$$

so bekommt man ein reguläres Achsensystem und die Formeln der Cartesianischen analytischen Geometrie. Der Faktor  $T$ , der Normierungsfaktor, gestattet uns, die verschiedenen polaren und reziproken Achsensysteme zu vergleichen. Es stellt sich heraus, daß die Systeme polar sind, wenn  $T$  von den Kristallelementen abhängig ist, und reziprok, wenn diese Abhängigkeit nicht besteht; vgl. jedoch<sup>2)</sup>.

Die Dimension von  $T$  ist willkürlich; aber nur wenn  $T = [l^2]$ , drücken sich die reziproken Achsenlängen in Längenmaß aus. Eine Übersicht verschiedener Systeme möge folgen<sup>3)</sup>:

1) Dort wird aber  $g^{11}$  statt  $g'_{11}$  geschrieben,  $x^1, x^2, x^3$  statt  $[xyz]$  und  $x_1, x_2, x_3$  statt  $(x' y' z')$ .

2) A. Bravais, Ostwalds Klassiker Nr. 90 (1897) 142. — A. Johnsen, Fortschr. Mineral. 5 (1916) 31. — J. G. Graßmann, Enzykl. d. mat. Wiss. V 1 (1921) 413. — J. D. Bernal, Proc. Roy. Soc. London 118 (1926) 147. — Vgl. E. Schiebold, Fortschr. Mineral. 11 (1927) 154. — Die Bravaissche Normierung leitet eigentlich zu einer Reziprozierung, weil  $T$  im direkten und polaren Gitter denselben Wert hat ( $T = V_p^{2/3} = V_p'^{2/3}$ ). Die im Text gegebene Definition deckt sich aber mit der gewöhnlichen Unterscheidung.

Polar:		Reziprok:	
Bravais	$T = V_p^{\frac{1}{2}}$	Ewald	$T = 1$
Johnsen	$T = V_p$	Bernal	$T = \lambda_0$
Graßmann	$T = \frac{\sqrt{A_p}}{\sin \alpha \sin \beta \sin \gamma}$	Verfasser	$T = Q \lambda_0$

VIII. Zum Schluß möge nach der geschilderten Methode die Haupteigenschaft des reziproken Gitters abgeleitet werden, nämlich die Beziehung zwischen dem Flächensymbol  $(hkl)$  und dem senkrechten Abstand zweier Nachbarebenen im direkten Gitter.

Es sei die Gerade zum Punkte  $(hkl)$  im reziproken Gitter gegeben; die Entfernung  $O-(hkl)$  ist  $r'_{(hkl)}$ . Senkrecht auf dieser Geraden liege eine Ebene in der Entfernung  $s$  von  $O$ . Der Fahrstrahl nach einem Punkte  $[xyz]$  dieser Ebene habe die Länge  $r$ , der Winkel zwischen dem Fahrstrahl und der Geraden nach  $(hkl)$  sei  $\theta$ . Man hat also

$$r \cos \theta = s$$

und

$$rr'_{(hkl)} \cos \theta = r'_{(hkl)} \cdot s.$$

Nach (13) ist

$$T(xh + yk + zl) = r'_{(hkl)} \cdot s.$$

Die Gleichung der Ebene ist also:

$$xh + yk + zl = \frac{r'_{(hkl)} \cdot s}{T}.$$

Da  $h, k, l$  ganze Zahlen sind, ist die Ebene eine Gitterebene des direkten Gitters, wenn

$$\frac{r'_{(hkl)} \cdot s}{T}$$

ganzzahlig ist. Für die dem Nullpunkte am nächsten liegende Gitterebene ist  $s = d_{(hkl)}$ , der Abstand zweier Nachbarebenen der Schar, und die Gleichung dieser Ebene lautet:

$$xh + yk + zl = 1.$$

Es wird also

$$\frac{r'_{(hkl)} \cdot d_{(hkl)}}{T} = 1,$$

oder in Worten: das Produkt des Fahrstrahles zum Punkte  $(hkl)$  im reziproken Gitter und des Abstandes zweier Nachbarebenen der Schar  $(hkl)$  im direkten Gitter, ist konstant und gleich  $T$ ; dieser Fahrstrahl fällt mit dem Lot auf der Ebene zusammen.

Wir danken Prof. Ir. J. A. Grutterink herzlich für sein lebhaftes Interesse und die Unterstützung unsrer Arbeit.

Delft, 15. März 1939. Laboratorium voor Delfstofkunde  
der Technische Hoogeschool.

Eingegangen: 16. März 1939.

# Temperature Variation of the Magnetic Anisotropy of Bismuth Crystal.

By W. J. John,

Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta.

## 1. Introduction.

Next to graphite, bismuth is the most interesting diamagnetic element. In the crystal state bismuth has an abnormal diamagnetic susceptibility, and a large diamagnetic anisotropy, both of which decrease with increase of temperature and are very sensitive to the presence of traces of other elements like lead, silver or tin as impurities in the crystal. These and other abnormal properties of bismuth have been explained, in a general way, by Peierls<sup>1)</sup>, and by Jones<sup>2)</sup> as due to the peculiar energy distribution of the metallic electrons in the crystal.

It has also been claimed that some of these properties of bismuth show a discontinuity at a temperature a few degrees below the melting point. For example Faraday<sup>3)</sup> found that the magne-crystallic action, or the magnetic anisotropy of the crystal, disappears at a temperature appreciably below the melting point. Similarly Curie<sup>4)</sup> found that the abnormal diamagnetism characteristic of the crystal, decreases to practically its liquid value (which is normal) at a temperature definitely below the melting point. In order to explain these and other discontinuities it has been suggested<sup>5)</sup> that the crystal, which is hexagonal, may pass over to a cubic modification just below the melting point. But X-ray diffraction studies in the neighbourhood of this temperature do not support any change in the crystal structure<sup>6)</sup>. Moreover some recent studies by Webster<sup>7)</sup> on the magnetic properties of bismuth in the neighbourhood of its melting point do not confirm Curie's observation; the decrease of the abnormal susceptibility characteristic

1) Z. Physik 80 (1933) 763; 81 (1933) 186.

2) Proc. Roy. Soc. London A 147 (1934) 396.

3) Philos. Trans. Roy. Soc. London A (1849) 26, "Experimental Researches in Electricity", 8 (1855) 116.

4) J. Physique Radium 4 (1895), foot note on page 206.

5) See P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. London A 119 (1928) 358.

6) J. D. Bernal, Trans. Faraday Soc. 25 (1929), foot note on page 375; A. Goetz and R. C. Hergenrother, Physic. Rev. 40 (1932) 643; A. H. Jay, Proc. Roy. Soc. London A 148 (1934) 465.

7) Proc. Roy. Soc. London A 183 (1934) 462.

of the crystal to the liquid value is found by Webster to be sudden and to occur at practically the melting point, or within  $0.3^{\circ}\text{C}$  from it.

The principal magnetic susceptibilities of bismuth have been studied at different temperatures, from  $90^{\circ}\text{K}$  to  $540^{\circ}\text{K}$ , by Goetz and Focke<sup>1</sup>), in great detail, particularly with a view to find the influence on them of traces of different metals, and later by Shoenberg and Zaki-Uddin<sup>2</sup>) from  $4^{\circ}\text{K}$  to  $400^{\circ}\text{K}$  with a specimen of 99.998% purity (Hilger's H. S. Brand). The present paper gives an account of measurements of the magnetic anisotropy of the crystal, made by the method developed recently by Krishnan and Banerjee<sup>3</sup>), from room temperature up to the melting point, and in particular in the neighbourhood of the latter temperature, with two different specimens of bismuth. One of them was Hilger's H. S. specimen, of 99.998% purity, the impurities being 0.001% silver, 0.0004% lead, and a slight trace of copper. The other was a less pure specimen, Merck's "Extra Pure" variety.

## 2. Preparation of the Crystals.

Single crystals of bismuth were prepared by the method of Bridgman by slow cooling of the melt. The powdered metal is put inside a thin-walled pyrex tube of about 15 cm. length and 5 mm. diameter drawn to a fine point, and closed, at the lower end. The tube is connected to a Cenco-Hyvac pump and kept in an electric heater maintained at a temperature of about  $300^{\circ}\text{C}$ , which is  $30^{\circ}$  above the melting point of bismuth. When the bismuth is molten, the tube is well rocked to get rid of the occluded gases in the metal, and the tube is then sealed at the upper end. The sealed tube containing the metal thus prepared, is now suspended in the electric heater by a thin copper wire, and is allowed to emerge very slowly from the heater through a narrow opening at the bottom of the heater. The lowering device is similar to the one described by McLennan and Cohen<sup>4</sup>); the suspension-wire of the sealed tube passes over a pulley and is attached at its other end to a buoy floating on water in a suitable vessel. The flow of water into vessel is so adjusted that the buoy rises at the rate of about 2 to 3 cm. per hour, and the tube of bismuth moves down the heater at the same rate. As the tube emerges from the heater it cools gradually, starting from the lower pointed end, and the solidified rod of bismuth that emerges is a

1) *Physic. Rev.* **45** (1934) 170.

2) *Proc. Roy. Soc. London A* **156** (1936) 687.

3) *Philos. Trans. Roy. Soc. London A* **232** (1933) 99; **234** (1935) 265.

4) *Proc. Roy. Soc. Canada* **23** (1929) 159.



single crystal. Repetition of the process generally gives a better developed crystal.

Bismuth crystal has a prominent cleavage in the basal plane, and it was therefore easy to prepare pieces from the single crystal rod suitable for the magnetic measurements.

### 3. Measurements at Room Temperature.

Using a single crystal of the Hilger H. S. Specimen, in the form of a cylinder of about 5 mm. diameter and 10 cm. length prepared in the above manner, the two principal susceptibilities at room temperature were measured by the Gouy method. The cylinder was suspended vertically from one of the arms of a sensitive weighing balance, so as to have its lower end in the centre of a uniform horizontal magnetic field of known intensity—6,000 to 10,000 gauss in our measurements—and the upper end practically outside the field. The force acting on the cylinder due to the magnetic field is then given by the expression

$$F = \frac{1}{2} (k - k') A (H^2 - H_0^2)$$

where  $k$  is the volume susceptibility of the cylinder along the direction of the field, and  $k'$  is the volume susceptibility of the air,  $A$  is the area of cross section of the cylinder, and  $H$  and  $H_0$  are the intensities of the magnetic field at the bottom and the top of the cylinder respectively. The force  $F$  was measured for different orientations of the cylinder about its vertical axis. In the crystal cylinder used in our measurements, the trigonal axis was found to make an angle  $\varphi = 40^\circ.9$  with the axis of the cylinder. Let us denote the volume susceptibilities of the crystal along the trigonal axis and along directions perpendicular to the trigonal axis by  $k_{\parallel}$  and  $k_{\perp}$  respectively. Since  $k_{\perp}$  is numerically larger than  $k_{\parallel}$ , the value of  $F$  will be numerically a maximum when the trigonal axis is perpendicular to the field, i. e. when  $k = k_{\perp}$ , and will be a minimum when the plane containing the trigonal axis the cylinder axis is parallel to the field;  $k$  will now have the value  $k_{\parallel} \sin^2 \varphi + k_{\perp} \cos^2 \varphi$ . From the observed maximum and minimum values of  $F$  for different orientations of the cylinder about its vertical axis,  $k_{\parallel}$  and  $k_{\perp}$  are therefore easily calculated, and also the corresponding mass susceptibilities,  $\chi_{\parallel} = \frac{k_{\parallel}}{\rho}$  and  $\chi_{\perp} = \frac{k_{\perp}}{\rho}$ , where  $\rho$  is the density of the crystal.

The values thus obtained at  $27^\circ \text{C}$  for the Hilger specimen, were

$$\begin{aligned}\chi_{\perp} &= -1.45 \times 10^{-6} \\ \chi_{\parallel} &= -1.05 \times 10^{-6}.\end{aligned}$$

The mean susceptibility

$$\chi = \frac{\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}}{3} = -1.32 \times 10^{-6},$$

and the anisotropy

$$\chi_{\parallel} - \chi_{\perp} = 0.40 \times 10^{-6},$$

which agrees well with value  $0.402 \times 10^{-6}$  measured directly by the method to be described in the next section.

#### 4. Temperature Variation of the Magnetic Anisotropy.

The temperature variation of  $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$  was studied by the torsional method developed by Krishnan and Banerjee<sup>1</sup>). A thick disc of the crystal, with its faces parallel to the basal plane, was used for the measurements. The crystal was suspended with its basal plane vertical from a graduated torsionhead. The suspension consisted of two parts; the upper part was a fine calibrated quartz fibre, and the lower part was a glass fibre, sufficiently stout relatively to the quartz fibre to be regarded as rigid.

The crystal, and part of the glass fibre, were inside a specially designed electric heater, clamped between the poles of an electromagnet. The poles of the magnet were shielded from the heater by double-walled brass shields through which water at room temperature circulated, and the quartz fibre, which formed the upper part of the suspension, was shielded similarly by a water-condenser surrounding it<sup>2</sup>).

The temperature of the crystal could be maintained steady at any desired value by controlling the electric current in the heating coils. The temperature was measured by a calibrated copper-constantan thermocouple, one junction of which was kept close to the crystal inside the heating chamber, and the other in melting ice.

The height of the crystal is adjusted so that it may lie in the centre of the uniform horizontal magnetic field obtaining between the large parallel pole-pieces of the magnet. When the field is put on, the crystal turns so as to place the cleavage plane at right angles to the field, as it should since  $\chi_{\parallel}$  is greater than  $\chi_{\perp}$  algebraically. The torsion-head is now suitably rotated such that in the natural setting position of the crystal in the magnetic field the torsion on the fibre may be zero. From this position the torsion-head is rotated till the crystal just reaches its

1) Loc. cit.

2) Measurements of the torsional constants of quartz fibres over a wide range of temperatures show that the temperature variation is negligibly small.

unstable position in the field; the slightest further rotation of the torsion-head beyond this position should make the crystal suddenly turn round. Let  $\alpha_c$  be the angle of rotation of the torsion-head from its initial position necessary to bring it just to the above critical position. Denoting by  $\lambda$  the quantity  $\frac{1}{2} m H^2 (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})$ , where  $m$  is the mass of the crystal, and  $H$  is the field,  $\lambda$  is connected with  $\alpha_c$  by the simple relation,

$$\lambda = \frac{\alpha_c - \pi/4 - \sigma}{\cos 2\sigma},$$

where

$$\sin 2\sigma = \frac{1}{2\lambda}.$$

By measuring the critical angle  $\alpha_c$  at different temperatures we are thus enabled to find the values of  $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$  at these temperatures.

The results obtained with the Hilger's and the Merck's specimens are plotted in Fig. 1. As will be seen from the curves,  $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$  falls off

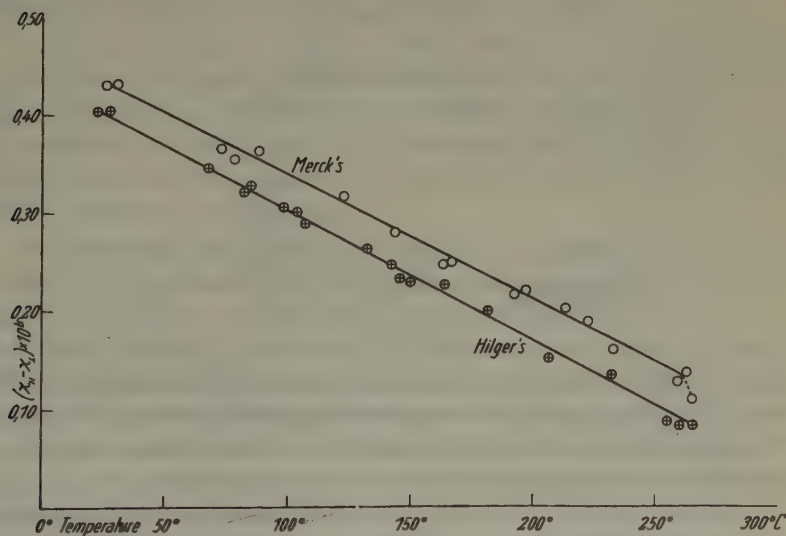


Fig. 1.

almost linearly with rise of temperature, the rate of fall being about  $1.33 \times 10^{-9}$  per  $^{\circ}\text{C}$  for the Hilger specimen, and  $1.27 \times 10^{-9}$  per  $^{\circ}\text{C}$  for the Merck's specimen. At about  $260^{\circ}\text{C}$ , i.e. about  $10^{\circ}$  below the melting point ( $271.1^{\circ}\text{C}$ ), the curves begin to deviate from the straight line, and the deviations are in opposite directions for the two specimens.

### 5. Measurement of the Anisotropy in the Neighbourhood of the Melting Point.

For an accurate study of the variation of the anisotropy in the neighbourhood of the melting point the arrangement described in the previous section is not very suitable, since firstly the temperature of the crystal cannot be kept sufficiently steady, and secondly any oxidation of the surface of the crystal may have a large influence on the temperature of apparent melting. For example it has been suggested by Webster<sup>1)</sup> that a thin layer of the oxide on the surface may be able to retain the substance on the suspension fibre, practically in its original shape, even after the substance has melted, and that the observed disappearance of the abnormal diamagnetic susceptibility of the crystal

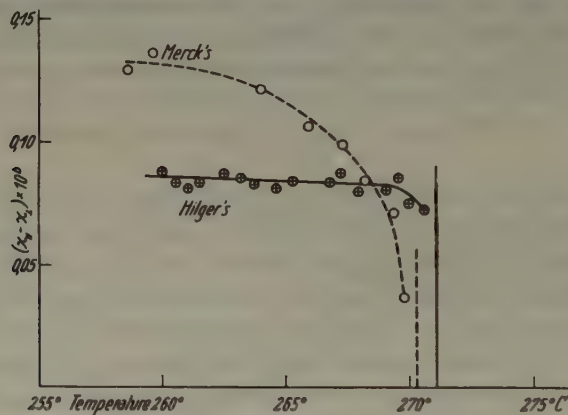


Fig. 2.

before it has apparently melted—the melting being judged by the substance dropping off from the suspension—may be due to this cause. This explanation should also be applicable to the disappearance of the magnetic anisotropy apparently before the crystal melts.

In order to study the variation of the magnetic anisotropy in the neighbourhood of the melting point we have therefore adopted the following arrangement. The suspended crystal was kept surrounded by a bath of molten paraffin, which will naturally prevent any oxidation and whose temperature can be maintained more precisely steady than that of the air bath in the previous arrangement. With this arrangement the anisotropy measurements were made from about 260°C up to the melting point, at intervals of 1°C. The results are plotted in Fig. 2. Since no

1) Loc. cit., p. 170.



oxidation is possible in this arrangement, the temperature at which the crystal drops off from the suspension should be the actual temperature of melting of the crystal.

### 6. Discussion of the Results.

With the Hilger specimen the anisotropy decreases with temperature almost linearly up to about  $260^{\circ}\text{C}$ , beyond which it remains almost steady practically up to the melting point. In strong contrast with this behaviour, the anisotropy of Merck's specimen, which is much less pure, decreases very rapidly as we approach the melting point. For the latter specimen the melting point also is slightly lower, being about  $270^{\circ}\text{C}$ , as compared with  $271^{\circ}.1$  for the Hilger specimen.

Thus the rapid falling off of the anisotropy in the neighbourhood of the melting point, and its almost complete disappearance a few degrees below it, observed by Faraday, should be attributed to the influence of the unavoidable impurities in the ordinarily pure specimens, since even minute traces are sufficient to produce this effect.

Buchta and Goetz<sup>1)</sup> have recently found that the abnormalities in the thermal expansion of bismuth crystals near the melting point, observed by Roberts<sup>2)</sup> and others, can also be attributed definitely to the presence of minute amounts of impurities of *Pb*, *Ag*, *Cd*, *Sn* etc. They found that the purer the specimen, the more normal is its behaviour near the melting point.

On comparing the behaviours, at lower temperatures, of Merck's and Hilger's specimens, we find that at room temperature the anisotropy of the former is about 7.5% greater than that of the latter. Its temperature variation, as we have seen, is slower than that of the latter, so that at about  $260^{\circ}\text{C}$  the anisotropy of Merck's specimen is nearly 50% greater than that of the pure crystal. Beyond this temperature, as we have noticed already, the anisotropy of the impure specimen diminishes very rapidly, while that of the pure specimen remains steady practically up to the melting point.

The occurrence of a discontinuity in some of the properties of bismuth in the neighbourhood of  $75^{\circ}\text{C}$  has been noticed by several investigators<sup>3)</sup>. A careful examination of the magnetic anisotropy of the crystal in this region does not reveal any discontinuity in the anisotropy.

1) Physic. Rev. **46** (1934) 1092.

2) Proc. Roy. Soc. London A **106** (1924) 385.

3) For bibliography see Goetz and Hasler, Physic. Rev. **36** (1930) 1777; Jacob and Goetz, *ibid.* **51** (1937) 159.

### Summary.

The magnetic anisotropy of bismuth crystal has been studied from the room temperature up to the melting point, with two different specimens, one of 99.998% purity from Hilger, and the other of lower purity from Merck. For the former specimen the principal susceptibilities along the trigonal axis and perpendicular to it are  $\chi = -1.05 \times 10^{-6}$  and  $\chi_{\perp} = -1.45 \times 10^{-6}$  respectively, per gm. at 27°C, and the anisotropy  $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$  is equal to  $0.402 \times 10^{-6}$ . As the temperature is raised the anisotropy decreases linearly with temperature, reaching the value  $0.09 \times 10^{-6}$  at 260°C. Beyond this temperature, there is very little decrease, and the anisotropy remains practically constant right up to the melting point, 271°.1 C.

With the less pure specimen the anisotropy is  $0.43 \times 10^{-6}$  at 27°C and decreases linearly to  $0.135 \times 10^{-6}$  at 260°C. Beyond this temperature the anisotropy decreases very rapidly and reaches very low values before the crystal melts.

The author gratefully acknowledges his indebtedness to Professor K. S. Krishnan for suggesting the problem and for helpful guidance and encouragement during the progress of the work.

Received, March 6, 1939.

---

# Chemische Untersuchungen von Silikaten. IX.

## Die Umwandlung von Tremolit in Diopsid beim Erhitzen<sup>1)</sup>.

Von Erich Thilo,  
Chemisches Institut der Universität Berlin.

Vor kurzem<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß sich der Anthophyllit beim Erhitzen auf Temperaturen zwischen 900° und 1150° in Enstatit und Kieselsäure umwandelt. Außerdem ergab sich durch Untersuchung von Einkristallen mit Drehaufnahmen, daß diese Umwandlung — im Gegensatz zur Umwandlung des Talk — so verläuft, daß sich aus den  $[Si_8O_{22}]^{12-}$ -Doppelketten des Anthophyllits die einfachen geraden Anionenketten der Zusammensetzung  $[Si_7O_{21}]^{14-}$  vom Enstatit derart bilden, daß die Richtung der neu entstandenen Enstatitketten streng dieselbe ist wie die Richtung der Doppelketten im Anthophyllit.

Da nun nach Warren und Modell<sup>2)</sup> die Strukturbeziehung zwischen dem rhombischen Anthophyllit  $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$  und dem rhombischen Enstatit  $Mg_2Si_2O_6$  vollkommen der Beziehung zwischen dem monoklinen Tremolit  $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH, F)$  und dem monoklinen Diopsid  $(Ca, Mg)_2Si_2O_6$  entspricht, war zu erwarten, daß auch bei der thermischen Umwandlung des Tremolits die Richtung der Anionen-Doppelketten des Tremolits im daraus entstandenen Diopsidmischkristall erhalten bleibt.

Posnjak und Bowen<sup>3)</sup> haben nun gezeigt, daß der Tremolit beim Erhitzen auf Temperaturen von 900° an das Konstitutionswasser abgibt und gleichzeitig damit in einen Diopsid- $MgSiO_3$ -Mischkristall der Zusammensetzung  $Ca_2Mg_5Si_7O_{21}$  und Cristobalit übergeht. Außerdem beobachteten sie an nur teilweise umgelagerten Tremolitkristallen, daß der entstehende Diopsidmischkristall auf dem noch nicht umgelagerten Tremolitkern orientiert aufwächst.

Zur Stützung des vor kurzem<sup>1)</sup> vorgeschlagenen Mechanismus der Umwandlung von Anthophyllit in Enstatit wurden jetzt Versuche mit Tremolit ausgeführt, über die hier berichtet werden soll. Für diese Untersuchungen stand ein vollkommen klarer und farbloser Tremolit

1) Nr. VIII dieser Untersuchungsreihe vgl. E. Thilo und G. Rogge, Ber. dtsh. chem. Ges. **72** (1939) 344.

2) B. E. Warren und D. J. Modell, Z. Kristallogr. **75** (1930) 161.

3) E. Posnjak und N. L. Bowen, Amer. J. Sci. **22** (1931) 203. Vgl. auch F. Rodolico, Atti R. Accad. naz. Lincei Rend. [6] **16** (1932) 645.

von Pizzo Forno (Schweiz) zur Verfügung, der folgende Zusammensetzung hatte<sup>1)</sup>:

	%	Mol-Verhältnis
<i>SiO<sub>2</sub></i>	59,26	8,00
<i>CaO</i>	9,70	1,40
<i>MgO</i>	26,29	5,29
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0,49	0,04
<i>FeO</i>	0,68	0,08
Alkalien (als <i>Na<sub>2</sub>O</i> ber.)	0,58	0,08
Glühverlust	3,20	1,44
Fluor	Spuren	
Summe:	100,20	

Summe der Kationen 7,01

(*Na<sub>2</sub>O*)

(*H<sub>2</sub>O*)

Es ergab sich, daß dieser Tremolit beim Erhitzen erst von etwa 1000° an einen merklichen Wasserverlust zeigt und daß die Wasserabgabe bei 1100° in etwa 10 Stunden vollständig ist. Den Angaben von Posnjak und Bowen entsprechend, war auch hier der Glühverlust (3,20%) größer als der theoretische Wassergehalt von 2,22%.

Vom Tremolit, dem daraus bei 72stündigem Erhitzen auf 1100° entstehenden Umwandlungsprodukt und von einem kanadischen Diopsid wurden zunächst Pulveraufnahmen in einer Kamera von 57,3 mm Durchmesser mit ungefilterter *Fe*-Strahlung (einstündige Belichtung bei 30 kV und 10 mA) hergestellt. Die in Tab. I, Spalte 1, 2 und 4 angegebenen Linienabstände der Debyefilme sind nach Eichung mit *NaCl* nach der Formel von Hadding auf die Präparatdicke korrigiert.

Es ergibt sich, daß das Umwandlungsprodukt aus einem Diopsidmischkristall und wenig Cristobalit besteht. Die Linien auf dem Film des Umwandlungsproduktes (Spalte 4) sind gegen die Linien des reinen Diopsids (Spalte 2) um 0,7 bis 1,4 mm, im Mittel um etwa 1,1 mm nach größeren Abständen verschoben, was einer mittleren Gitterkontraktion von etwa 2% reinem Diopsid gegenüber entspricht. Dieser Befund stimmt mit den Angaben von Posnjak und Bowen überein, nach denen sich 10% *MgSiO<sub>3</sub>* im *CaMg(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>* durch Linienverschiebung gerade kenntlich machen. Der aus dem bei dieser Untersuchung verwendeten Tremolit entstehende Mischkristall sollte 75,9% *MgSiO<sub>3</sub>* enthalten; 10% *MgSiO<sub>3</sub>* entsprechen daher einer Abstandsvergrößerung der Linien von rund 0,15 mm, also einem gerade erkennbaren Betrag. Linien von Enstatit oder Klinoenstatit sind in Übereinstimmung mit den Angaben von Posnjak und Bowen auf dem Film nicht vorhanden.

1) Die Analyse wurde von Herrn stud. chem. H. J. Teuber ausgeführt.



Tab. I. Die Umwandlung von Tremolit in Diopsid bei 1100°.

Tremolit Debye- aufnahme		Diopsid Kanada Debye- aufnahme		Äquator- linien		Tremolit 72 <sup>h</sup> 1100° C Debye- aufnahme		Äquator- linien		Cristobalit Debye- aufnahme	
i	2 θ	i	2 θ	i	2 θ	i	2 θ	i	2 θ	i	2 θ
				ss	24,2					s	23,8
						sss	25,0	sss	24,7*	st	24,8
								ss	25,6		
						s	27,4	sss	28,0*	s	26,5
				sss	29,5					sst	27,6
				sss	30,8						
		ss	31,3			sss	31,5	ss	32,1	ss	31,4
ss	32,6			sss	32,6					ss	32,1
ss	33,4	ss	33,8			s	33,9				
s	34,5	s	34,6	s	34,2						
								sss	34,9*	sss	34,8
ss	35,6					st	35,1	st	35,4		
								ss	35,9*	st	35,8
st	36,1					sss ?	36,3	sss	36,6		
		s	37,5	st	37,6	st	37,7				
		sss	38,0					sss	38,1*		
s	38,4					st	38,9	st	38,9		
		ss	39,0	sss	39,2						
								s	39,6*	st	39,6
sss	40,4	ss	40,4								
						sss	41,0	sss	40,8		
sss	41,6									s	41,3
st	41,9					sss	42,0				
ss	43,9	ss	43,9								
ss	45,0	st	44,8			ss	44,6				
						s	45,6				
								ss	46,0*	sst	45,7
				sss	47,5						
				sss	48,2	sss ?	48,3	ss	48,7	ss	48,7
s	49,1	s	49,4	ss	49,4						
sd	50,1					sss	50,1	sss	50,6		
		sss	51,8			sss	52,1			sss	51,5
s	53,2	sss	53,3	s	53,0						
		s	53,8			std	54,1	s	54,1		
		ss	54,6	sss	55,1			sss	54,5*	s	54,3
										ss	55,9
sss	56,6	s	56,4	ss	56,6			sss	56,2		
						s	56,9				
s	57,5	sss	57,4					sss	57,2*	s	57,3
						ss	57,8	ssd	58,0		

Tremolit Debye- aufnahme		Diopsid Kanada				Tremolit 72 <sup>h</sup> 1100° C				Cristobalit Debye- aufnahme	
		Debye- aufnahme		Äquator- linien		Debye- aufnahme		Äquator- linien			
i	2 θ	i	2 θ	i	2 θ	i	2 θ	i	2 θ	i	2 θ
sss	59,0	sss	58,7								
		sss	59,9	ss	59,6			ss	59,9*	st	60,1
sss	60,2							ss	60,6		
ss	61,5										
ss	62,6	sss	62,5					sss	62,0*	st	62,3
		s	63,4	st	63,3						
ss	64,6							s	64,4		
		ss	65,5	ss	65,5	sss	65,6	sss	65,3		
										ss	65,7
		st	66,9	sst	66,6			sss	66,4	sss	66,8
ss	67,4										
				sss	67,9	ss	67,7			ss	68,1
s	70,3	ss	70,0	ss	68,6			sss	68,9		
		sss	71,5			sssd	70,9	sss	69,8	st	69,8
st	72,0			ss	72,1					ss	72,0
sss	72,6										
		sst	73,1	st	73,3	s	73,4	ss	73,0		
ss	73,7					st	74,0	ss	73,6*	st	73,8
								s	74,4		
sd	75,5	sss	75,0	ss	74,8						
		sss	76,1	s	76,1			sss	76,0	ss	76,2
		sss	77,1	ss	77,0	sss	77,1	sss	77,3		
								ss	78,0*	sst	78,2
s	78,7	ss	78,6			sss ?	79,1	sss ?	79,3		
s	79,7										
s	80,5	sss	80,2			sss	80,7	ss	80,9*	st	80,9
		sss	81,2	st	81,0						
				sss	81,7	sss	81,8	s	82,1	sss	82,5
sss	82,7	sss	82,6	ss	82,8			ss	83,0		
		sss	84,0								
st	85,1	sst	85,6			sss	85,7			st	85,1
		s	86,7	ss	86,2	st	87,0	ss	86,9		
		sss	88,2					sss	87,5*	s	87,7
		sss	89,4			ssd	89,7	sss	89,8		
s	90,9							sss	90,0*	st	90,4
ss	92,8									ssd	91,6
ss	93,4	st	93,7	s	93,7	sss	93,6			st	93,2
ss	94,5							ss	94,6		
ss	95,6					ss	95,2				
				sss	96,8					st	96,6
ss	97,2							sss	97,5		
sss	98,6	s	98,4	ss	98,2					st	98,3
						ss	98,8	sss	99,1		

Es bedeuten:  $i$  Intensität;  $2\varnothing$  Abstände (mm) entsprechender Linien auf Pulveraufnahmen bzw. dem Äquator von Drehkristallaufnahmen korrigiert auf Präparatdicke. sst = sehr stark; st = stark; s = schwach; ss = sehr schwach; sss = äußerst schwach; d = diffus; ? = fraglich. Der Stern \* kennzeichnet Debyeringe auf Drehkristallaufnahmen. ( $FeK\alpha, \beta$  Strahlung Kameradurchmesser 57,3 mm).

Um nun Aussagen über den Umwandlungsmechanismus des Tremolits machen zu können, wurden in derselben Kamera Drehaufnahmen von Einkristallen des Tremolits, Diopsids und von groben Stücken des Umwandlungsproduktes mit der Drehachse parallel zur  $c$ -Achse der Kristalle angefertigt. Das Umwandlungsprodukt mußte bei der Montierung in der Kamera sehr vorsichtig behandelt werden, da es leicht in ein Aggregat feiner Nadeln zerfällt. Da das mattweiß, porzellanartig aussehende Produkt nicht mehr aus Einkristallen, sondern aus Pseudomorphosen des Diopsidmischkristalles nach Tremolit besteht, sind die Interferenzen der Drehaufnahmen nicht mehr so scharf, wie die des ursprünglichen Tremolits. Eine Vermessung der Äquatorinterferenzen war aber trotzdem zweifelsfrei möglich.

Reproduktionen der Drehaufnahmen vom Tremolit und seinem Umwandlungsprodukt sind in Fig. 1 wiedergegeben. Man erkennt, daß beide Aufnahmen reine Schichtlinienaufnahmen sind. Auch die Schicht-

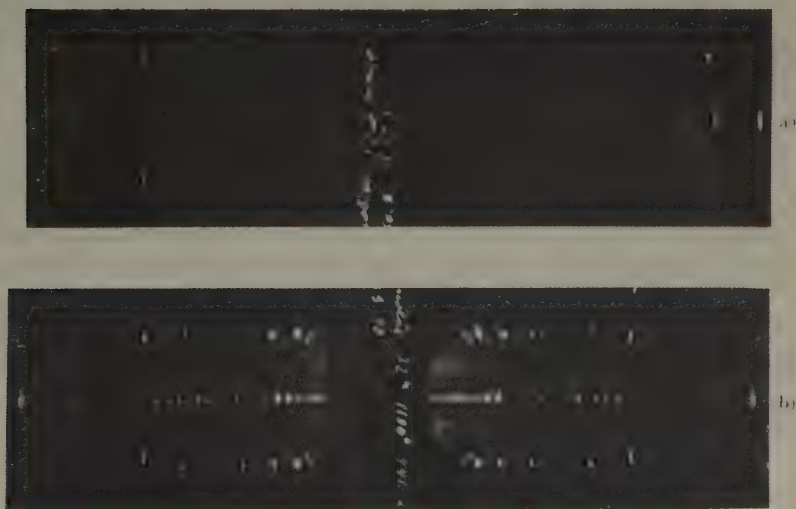


Fig. 1. Drehaufnahmen um die  $c$ -Achse von a) Tremolit und b) dem daraus beim Erhitzen auf  $1400^\circ$  entstandenen  $MgSiO_3$ -Diopsidmischkristall und Cristobalit. (Aufnahmen mit gefilterter  $Fe$ -Strahlung.)

linien auf der Aufnahme des Umwandlungsproduktes sind vollkommen rein, ohne Anzeichen von zu den Mischkristallinterferenzen gehörigen Debyeringen. Bei genauer Betrachtung der Aufnahme des Umwandlungsproduktes zeigen sich aber viele sehr feine Debyeringe (auf der Reproduktion vielleicht nicht deutlich erkennbar), die nicht zu den Interferenzen des Diopsidmischkristalls gehören. Eine Vermessung der Aufnahme ergibt, daß die feinen Debyeringe den Interferenzen von Cristobalit entsprechen.

Aus diesem Befund folgt, daß, genau wie bei der Umwandlung von Anthophyllit in Enstatit auch bei der Umwandlung des Tremolits in den entsprechenden Pyroxen, die Richtung der Anionenkette streng erhalten bleibt. Die Kristallisation des dabei frei werdenden Siliziumdioxids zu Cristobalit erfolgt aber nicht orientiert, was auch nach dem (l. c.) vorgeschlagenen Umwandlungsmechanismus nicht der Fall sein sollte. Auch für die Tremolitumwandlung dürfte daher der l. c. vorgeschlagene Mechanismus gültig sein.

Die Lage der Äquatorinterferenzen der Drehaufnahmen von Diopsid und dem Umwandlungsprodukt des Tremolits sind in Spalte 3 und 5 der Tabelle I (nach Korrektur auf die Präparatdicke) wiedergegeben, die Debyeringe auf der Aufnahme des Diopsidmischkristalls sind durch einen Stern gekennzeichnet. Ein Vergleich mit den Linienabständen einer Cristobalitpulveraufnahme (Spalte 6) läßt die Zugehörigkeit der feinen Debyeringe zum Christobalit mit Sicherheit erkennen.

### Zusammenfassung.

An Hand von Drehkristallaufnahmen wird gezeigt, daß die thermische Umwandlung von Tremolit in den  $MgSiO_3$ -Diopsidmischkristall und freie Kieselsäure dem vor kurzem (l. c.) angegebenen Umwandlungsmechanismus von Anthophyllit in Enstatit folgt. Die Richtung der  $Si-O$ -Doppelketten des Tremolits bleibt in der einfachen  $Si-O$ -Kette des Diopsidmischkristalls erhalten. Die bei der Umwandlung frei werdende Kieselsäure liegt als Cristobalit vor, deren Kriställchen im Zersetzungsprodukt vollkommen ungeordnet vorhanden sind.

Eingegangen: 8. März 1939.

---



## Strukturbericht: 20. Titelsammlung.

(16. März 1939 bis 15. Mai 1939.)

Bearbeitet von P. Niggli (Zürich) und W. Nowacki (Bern)  
unter Mitwirkung von

W. F. Aljawdin (Leningrad), J. D. Bernal (London), J. Garrido (Madrid),  
C. Gottfried (Berlin), T. Ito (Tôkyo), J. A. A. Ketelaar (Leiden),  
G. R. Levi (São Paulo) und L. S. Ramsdell (Ann Arbor).

### I. Allgemeiner Teil.

□ bedeutet Ausgabe in Buchform.

#### 1. Allgemeine Strukturlehre und physikalisch-chemische Grundlagen.

J. C. Bailar, jr., Die Koordinations-tendenz der metallischen Ionen. *Chem. Reviews* **23** (1938) 65—75 [zit. nach CZ. **110** (1939) I, 3113].

W. H. Barnes, Die Beugung von Röntgenstrahlen von Substanzen in der Gegend des kritischen Punktes. *Chem. Reviews* **23** (1938) 29—43 [zit. nach CZ. **110** (1939) I, 2136].

C. Benedicks, Remarques sur la génération des parallélépipèdes à  $n$  dimensions. *C. R. Acad. Sci. Paris* **208** (1939) 700—703, 1 Fig.

C. Benedicks, Représentation géométrique de la quatrième dimension etc. *C. R. Acad. Sci. Paris* **208** (1939) 778—780, 1 Fig.

S. Bhagavantam and T. Venkatarayudu, Raman effect in relation to crystal structure. *Proc. Indian Acad. Sci. [A]* **9** (1939) 224—258, 6 Fig.

G. B. Boky, Über die Zahl der physikalisch einfachen Kristallformen. *C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N.S.]* **21** (1938) 240—244.

V. L. Bollman and J. W. M. DuMond, Further tests of the validity of X-ray crystal methods of determining e.

*Physic. Rev.* [2] **54** (1938) 1005—1010, 3 Fig.

R. Brill, H. G. Grimm, C. Hermann und Cl. Peters, Anwendung der röntgenographischen Fourieranalyse auf Fragen der chemischen Bindung. *Ann. Physik* [5] **34** (1939) 393—445, 12 Fig.

V. Caglioti and G. Giacomello, Nature of the chemical bond. II. Structure of potassium hydrofluoride. *Ricerca sci.* **9**, I (1938) 545—549 [zit. nach CA. **33** (1939) 1559].

A. Cavinato, Una elementare dimostrazione della identità tra le equazioni del Laue e la relazione del Bragg. *Z. Kristallogr. [A]* **100** (1939) 439—440, 1 Fig.

M. Curie, Phosphorescence glasses. Decay of phosphorescence. *Trans. Faraday Soc.* **35** (1939) 114—118.

G. Dascola, Atomfaktoren einiger wichtiger Ionen. *Z. Kristallogr. [A]* **100** (1939) 537—539.

L. J. Davies, Practical applications of luminescent solids. *Trans. Faraday Soc.* **35** (1939) 171—177.

□ G. L. English, Descriptive list of the new minerals 1892—1938. Containing all new mineral names not mentioned in Dana's »System of Mineralogy« (1892).

258 pp., 9×6, Mc. Graw-Hill Publ. Comp., London. 1939. 18/— net.

□ R. C. Evans, An introduction to crystal chemistry. Cambridge Univ. Press. 1939. 400 pp. 413 fig., 59 tables, 48 s.

J. Ewles, The luminescence of inorganic solids. Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 419—427.

□ A. Findley and A. N. Campbell, The phase rule and its applications. 8 ed. Longmans, Green and Co. London, 1938. Pp. xv + 327. 42 s. 6 d. — *Kap. über Legierungen.*

G. W. Fox and D. W. Stebbins, Effect of quartz filters on the distribution of energy in Laue patterns. Physic. Rev. [2] **55** (1939) 405—408, 3 Fig.

F. C. Frank, Melting as a disorder phenomenon. Proc. Roy. Soc. London [A] **170** (1939) 482—489, 3 Fig. — *Anwendung der Theorie von Bragg-Williams auf den Schmelzvorgang.*

T. Fujiwara and I. Takesita, Reflection patterns of X-rays\* with crystal. J. Sci. Hiroshima Univ. [A] **8** (1938) 297—302, 14 Fig.

A. Guinier, La diffusion des rayons X par les cristaux et les corps microcristallisés. C. R. Acad. Sci. Paris **208** (1939) 894—896, 2 Fig.

R. W. Gurney and N. F. Mott, Luminescence in solids. Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 69—73, 1 Fig.

H. Halberstadt, Teilchengrößenbestimmung mit Röntgenstrahlen. Meßtechnik **15** (1939) 24—26, 5 Fig. — *Übersicht.*

□ F. Halla, Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe. Eine Einführung für Ingenieure. 205 Abb. 308 S. 1939. J. A. Barth, Leipzig, Preis geb. RM. 28.80

L. v. Hámos, Formation of true X-ray images by reflection on crystal mirrors. Z. Kristallogr. [A] **101** (1939) 17—29, 10 Fig.

A. P. Honess and J. R. Jones, Etch figure investigations with optically active solvents. Bull. Geol. Soc. America **48** (1937) 667—722, 96 Fig. — *Beziehung zur Struktur.*

W. F. Jakób, Die moderne anorganische Chemie und ihre Beziehungen zu verwandten Wissenschaften. Roczniki Chemii **19** (1939) 68—83, 3 Fig. [poln.] — *Überblick.*

W. Jander, Neuere Forschungen über Reaktionen zwischen festen Phasen. Österr. Chem. Ztg. **42** (1939) 145—151, 5 Fig.

W. H. Keesom und M. K. W. Taconis, Untersuchungen über die Kristallstruktur verfestigter Gase. Actes VIIe Congr. int. Froid **2** (1937) 469—477 [zit. nach CZ. **110** (1939) I, 2436].

J. A. A. Ketelaar, Solubility in solid condition (solid solutions). Chem. Weekblad **35** (1938) 852—859 [zit. nach CA. **33** (1939) 4565<sup>5</sup>].

V. Kohlschütter † und K. Dürrenmatt, Prinzipien der genetischen Stoffbildung. XI. Mitt. Stoff-Formung im Gasmedium. Helv. chim. Acta **22** (1939) 457—477, 16 Fig.

K. S. Krishnan, A. Mookherji and A. Bose, Investigations on magne-crystallic action. VI. Further studies on paramagnetic crystals. Philos. Trans. Roy. Soc. London [A] **238** (1939) 125—148. — *Beziehung zur Struktur.*

J. E. Lennard-Jones and A. F. Devonshire, Critical and co-operative phenomena. IV. A theory of disorder in solids and liquids and the process of melting. Proc. Roy. Soc. London [A] **170** (1939) 464—484, 4 Fig.

L. Levy and D. W. West, The differential action of nickel, iron and cobalt upon the fluorescence and phosphorescence of certain zinc sulphide phosphors when excited by X-rays. Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 428—434, 8 Fig.

M. Marue, A general theory of X-ray

interference. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1. ser.] 27 (1939) 440—427, 6 Fig.

J.-P. Mathieu, Structure et symétrie des complexes minéraux. Rev. scient., Paris 1939, 154—158, 5 Fig.

M. Mehmel, Datensammlung zum Mineralbestimmen mit Röntgenstrahlen. Teil I. Fortschr. Min. usw. 23 (1939) 91—118.

□ M. Mehmel, Nomogramme zum Mineralbestimmen mit Röntgenstrahlen. Verlag Dtsch. Miner. Ges. e. V. Berlin W. 35, Koester Ufer 17. 1939.

C. J. Milner, Sulphide phosphors and the zone theory of solids. Trans. Faraday Soc. 35 (1939) 101—114, 4 Fig.

N. F. Mott, The theory of crystal rectifiers. Proc. Roy. Soc. London [A] 171 (1939) 27—38, 5 Fig.

M. Pierucci, M. Baccarani, P. Teglia, Un collettore per raggi X duri. Nuovo Cimento [N.S.] 15 (1939) 529—531, 1 Fig.

M. H. Pirene, The diffraction of X-rays by gas molecules. A comparison with electron diffraction and a discussion of the results for  $SiHCl_3$ . J. chem. Physics 7 (1939) 144—155, 11 Fig.

V. P. Radisček, On some general principles which characterize multicomponent mutual systems. C.R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N.S.] 21 (1938) 380—384.

V. P. Radisček, On some physico-chemical properties of multicomponent mutual systems. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N.S.] 21 (1938) 385—388.

V. P. Radisček, On the topological structure of the stable complexes of multicomponent mutual systems and the classification of their diagrams. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N.S.] 21 (1938) 389—391, 2 Fig.

J. T. Randall, Luminescence, a general discussion. General introduction: Some recent experiments in luminescence. Trans. Faraday Soc. 35 (1939) 2—14.

H. Reinhold und H. Bräuniger, Elektrizitätsleitung und Diffusion in halbmimetallischen Legierungen. III. ( $Cu_{2-3}Te$ ). Z. physik. Chem. [B] 41 (1938) 397—426, 15 Fig.

N. Riehl, New results with luminescent zinc sulphide and other luminous substances. Trans. Faraday Soc. 35 (1939) 135—147, 1 Fig.

J. M. Robertson, The hydrogen bond and other links between molecules. Science Progress 33 (1939) 663—675, 8 Fig. — *Überblick*.

J. M. Robertson and A. R. Ubbelohde, Structure and thermal properties associated with some hydrogen bonds in crystal. I. The isotope effect. Proc. Roy. Soc. London [A] 170 (1939) 222—240, 6 Fig. — *Untersuchung der D-Substitution für H*. — II. Thermal expansion. ib. 241—251, 4 Fig. — *Untersuchung an NaCl, (COOH) $_2$ ·2H $_2$ O and (COOD) $_2$ ·2D $_2$ O, C $_6$ H $_5$ (OH) $_2$  and C $_6$ H $_5$ (OD) $_2$ .*

J. M. Robertson and A. R. Ubbelohde, Structure and thermal properties associated with some hydrogen bonds in crystals. Part. II. Thermal expansion. Proc. Roy. Soc. London [A] 169 (1939) S 9.

A. F. Rogers, Merosymmetry versus merohedrim. Min. Mag. 25 (1939) 252—258.

B. M. Rovinskiy, Effect of cold deformation on the values of crystal lattice constants. Zhur. eksp. teor. fiz. 8 (1938) 96—99 [russ.; zit. nach MA. 10 (1939) MA 175].

H. Seifert, Über besondere Grenzflächenvorgänge an Kristallen. Fortschr. Min. usw. 23 (1939) CLIV—CLVII (Autoreferat).

F. Seitz, An interpretation of crystal luminescence. Trans. Faraday Soc. 35 (1939) 74—100, 12 Fig.

U. Sinogowitz, Die Kreislagen und Packungen kongruenter Kreise in der Ebene. Z. Kristallogr. [A] 100 (1939) 461—508, 140 Fig.



F. H. Spedding, Part II. — Luminescence in solids. Introductory paper. Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 65—69.

P. Terpstra und W. J. van Weerden, Über die systematische Kristallographie von Barker. Naturwis. Tijdschr. **20** (1938) 285—293 [zit. nach CZ. **110** (1939) I, 1951].

E. Thilo, Strukturchemische Untersuchungen über Magnesiumsilikate. Forsch. Fortschr. **15** (1939) 170—174, 2 Fig.

□ Timoshenko, Contributions to the mechanics of solids. Dedicated to St. Timoshenko by his friends on the occasion of his 60th birthday anniversary. Med. 8vo. Pp. viii + 277. New York, The Macmillan Comp., 1938, 22 s. net.

□ R. C. Tolman, The principles of statistical mechanics. Pp. 661 + xix. 16×24 cm. Oxford Univ. Press, New York, 1938. \$ 9.00.

R. Tomaschek, On the application of phosphorescence spectra to the investigation of the structure of solids and solutions. Trans Faraday Soc. **35** (1939) 148—154, 7 Fig.

A. F. Wells, Finite complexes in crystals: a classification and review. Proc. Roy. Soc. London [A] **170** (1939) 840.

□ H. Weyl, The classical groups: their invariants and representations. Sup. Roy. 8 vo. Pp. xii + 302. (Princeton, N. J.: Princeton University Press; London: Oxford University Press, 1939) 4 dollars; 48 s. net.

H. Wierzejewski, Elastische Eigenschwingungen von Kristallen bei gemischten Randbedingungen. Z. Kristallogr. [A] **101** (1939) 94—116, 7 Fig.

D. M. Wrinch, Vector maps of finite and periodic point sets. Phil. Mag. [7] **27** (1939) 490—507, 6 Fig.

## 2. Quasikristalline Substanzen.

W. Biltz und F. Weibke, Bemerkung zu der vorstehenden Abhandlung über Molrefraktionen von Gläsern. Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939) 39—41.

M. Curie, Phosphorescence glasses. Decay of phosphorescence. Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 114—118.

A. I. Kitaigorodskii, Structure of glass and methods of its investigation by means of X-ray analysis. Uspekhi Fiz. Nauk **19** (1938) 201—216 [zit. nach CA. **33** (1939) 2294<sup>o</sup>].

E. Kordes, Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Feinbau von Gläsern. I. Mitteilung. Die Molrefraktion binärer Phosphat-, Silikat- und Boratgläser. Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939) 1—38, 4 Fig.

E. Kordes, Untersuchungen an den Systemen  $B_2O_3-PbO$ ,  $SiO_2-PbO$  und  $P_2O_5-PbO$  im glasigen und kristallisierten Zustand. Fortschr. Min. usw. **23** (1939) CXXXVIII—CXXXIX (Autoreferat).

R. Tomaschek, On the application of phosphorescence spectra to the investigation of the structure of solids and solutions. Trans Faraday Soc. **35** (1939) 148—154, 7 Fig.

A. A. Tool und H. Insley, Observations on crystalline silica in certain devitrified glasses. J. Res. Nat. Bureau Standards **21** (1939) 743—772, 9 Fig. — Pulverdiagramme.

## 3. Flüssigkeiten.

W. H. Barnes, Die Beugung von Röntgenstrahlen von Substanzen in der Gegend des kritischen Punktes. Chem. Reviews **23** (1938) 29—43 [zit. nach CZ. **110** (1939) I. 2436].

Discussion of the papers presented at the symposium on intermolecular action. J. phys. Chem. **43** (1939) 281—296.

W. Dubs, Über den Einfluß laminarer und turbulenter Strömung auf das



Röntgenbild von Wasser und Nitrobenzol. Ein röntgenographischer Beitrag zum Turbulenzproblem. *Helv. physica Acta* **12** (1939) 169—228, 29 Fig. — *Kein großer Röntgeneffekt.*

F. C. Frank, Melting as a disorder phenomenon. *Proc. Roy. Soc. London* [A] **170** (1939) 182—189, 3 Fig. — *Anwendung der Theorie von Bragg-Williams auf den Schmelzvorgang.*

J. G. Kirkwood, Order and disorder in liquid solutions. *J. phys. Chem.* **43** (1939) 97—107.

K. S. Krishnan, Jahn-Teller theorem and the arrangement of water molecules around paramagnetic ions in aqueous solutions. *Nature, London* **143** (1939) 600—601.

J. E. Lennard-Jones and A. F. Devonshire, Critical and co-operative phenomena. IV. A theory of disorder in solids and liquids and the process of melting. *Proc. Roy. Soc. London* [A] **170** (1939) 464—484, 4 Fig.

F. London, The state of liquid helium near absolute zero. *J. phys. Chem.* **43** (1939) 49—69, 8 Fig.

N. F. Mott and R. W. Gurney, Note on the theory of liquids. *Trans. Faraday Soc.* **35** (1939) 364—368, 2 Fig.

J. A. Prins, Untersuchung von Lösungen durch Streuung von Röntgenstrahlen. *Chem. Weekblad.* **85** (1938) 866—868 [zit. nach *CZ.* **110** (1939) I, 2136].

R. Tomaschek, On the application of phosphorescence spectra to the investigation of the structure of solids and solutions. *Trans. Faraday Soc.* **35** (1939) 148—154, 7 Fig.

C. N. Wall, An atomic distribution function for liquid sodium. *Physic. Rev.* [2] **54** (1938) 1062—1067, 2 Fig.

J. Wyman, jr., The problem of free rotation in complex dipolar ions in solution. *J. phys. Chem.* **43** (1939) 143—152.

#### 4. Apparate und Methodik.

C. L. Andrews, The absorption of X-rays of wave-length  $1,5 \leq \lambda \leq 8,3 \text{ \AA}$ . *Physic. Rev.* [2] **54** (1938) 994—999, 6 Fig.

M. Avrami, A method for the direct determination of crystal structure from X-ray data. *Z. Kristallogr.* [A] **100** (1939) 381—393.

M. Avrami, Acknowledgement: direct determination of crystal structure from X-ray data. *Physic. Rev.* [2] **54** (1938) 1114.

H. van Bergen, Präzisionsmessung von Gitterkonstanten mit einer Kompensationsmethode. *Ann. Physik* [5] **33** (1938) 737—752, 9 Fig. — *Messungen an Cu.*

W. L. Bragg, A new type of X-ray microscope. *Nature, London* **143** (1939) 678, 3 Fig.

A. Drigo, Photon counters and photographic emulsions in the indication and measurement of low-intensity X-rays. *Ricerca sci.* **9**, I (1938) 304—308 [zit. nach *CA.* **33** (1939) 1588\*].

J. Ch. L. Favejee, Zur Methodik der röntgenographischen Bodenforschung. *Z. Kristallogr.* [A] **100** (1939) 425—436, 5 Fig. — *Pulverdiagramme.*

K. F. Gusev, A universal X-ray apparatus for structure analysis. *Colloid. J. USSR.* **4** (1938) 377—380 [zit. nach *CA.* **33** (1939) 2032\*].

F. R. Hirsh, jr., The blackening of photographic plates by long wave-length X-rays. II. *J. opt. Soc. America* **28** (1938) 463—465, 3 Fig.

T. Ito, The determination of lattice constants of triclinic crystals from one crystals setting — a special case. *Z. Kristallogr.* [A] **100** (1939) 437—439, 2 Fig.

W. H. Kliever, A high voltage, demountable X-ray tube. *Rev. sci. Instruments* **10** (1939) 126—128, 2 Fig.

S. S. Lu, Ch. Hung-Chi et Lü Ta-Yuan, L'influence de la pression sur la

sensibilité photographique aux rayons X. C. R. Acad. Sci. Paris 208 (1939) 1296—1297.

A. Müller and R. E. Clay, The 50 kW X-ray generator at the Davy-Faraday Laboratory of the Royal Institution. J. Inst. Electr. Eng. 84 (1939) 261—268, 8 Fig.

N. G. Schönander and S. V. Ledin, X-ray screening diaphragm. U.S. 2, 143, 799, Jan. 10 [zit. nach CA. 33 (1939) 2825<sup>3</sup>].

R. M. Whitmer and G. A. Lindsay, Anomalous dispersion of X-rays in calcite. Phys. Rev. [2] 54 (1938) 988—993, 6 Fig.

K. Würstlin, Intensifying foil for X-ray photography. U.S. 2, 144, 040, Jan. 17 [zit. nach CA. 33 (1939) 2833<sup>3</sup>].

## 5. Elektronenbeugung.

M. C. F. Beukers, Crystal growth of sodium chloride on galena. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 58 (1939) 435—447, 10 Fig.

W. Eitel, Die Bedeutung der Elektronenmikroskopie für die mineralogische Forschung. Fortschr. Min. usw. 23 (1939) CXV—CXX, 3 Fig. (Autoreferat).

M. L. Fuller, Electron diffraction examination of metals. Metals Alloys 10 (1939) 85—89, 4 Fig.

M. L. Fuller, Electron diffraction examination of metals. Metals Alloys 10 (1939) 122—125, 8 Fig. — *Überblick*.

R. Jackson and A. G. Quarreil, An electron-diffraction study of oxide films on iron. Iron Steel Inst., London, Spec. Rep. No. 24 (1939) 65—105, 17 Fig.

J. Kakinoki, The investigation of thin films of cellulose derivatives by electron diffraction. (A preliminary report). Proc. physico-math. Soc. Japan [3] 21 (1939) 66—74, 3 Fig.

V. Kassatichkin, Electronic diffraction in the surface layers of metal alloys. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N.S.] 22 (1939) 37—38.

M. W. Lister and L. E. Sutton, Electron diffraction investigations of trimethylamine oxide and dimethyl sulphone and their bearing on the lengths of co-ordinate links. Trans. Faraday Soc. 35 (1939) 495—505, 4 Fig.

K. Molière, Über den Einfluß der Absorption auf den Brechungseffekt der Elektronenstrahlen. II. Teil. Versuch eines formalen Absorptionsansatzes im Rahmen der Betheschen Theorie. Ann. Physik [5] 34 (1939) 461—472, 3 Fig.

M. H. Pirene, The diffraction of X-rays by gas molecules. A comparison with electron diffraction and a discussion of the results for  $SiHCl_3$ . J. chem. Physics 7 (1939) 144—155, 11 Fig.

P. A. Thiessen und K. Molière, Über den Einfluß der Absorption auf den Brechungseffekt der Elektronenstrahlen. I. Teil. Messungen des inneren Potentials an den polaren Tetraederflächen der Zinkblende. Ann. Physik [5] 34 (1939) 449—460, 4 Fig.

## II. Spezieller Teil.

### 1. Elemente. Legierungen.

M. Benjamin, Surface structures of possibly atomic dimensions using aut-electronic or field emission from fine metal points. Nature, London 143 (1939) 599.

H. van Bergen, Präzisionsmessung von Gitterkonstanten mit einer Kompen-

sationsmethode. Ann. Physik [5] 33 (1938) 737—752, 9 Fig. — *Messungen an Cu*.

W. Betteridge, Nickel-iron-aluminum permanent-magnet alloys. Iron Steel Inst. Adv. copy 1939, may, 22 p., 16 Fig. — *Beziehung Koerzitivkraft — Röntgendiagramm*.

A. J. Bradley, Structure of meteorites. Nature, London 143 (1939) 518—519, 1 Fig.

R. Brill, H. G. Grimm, C. Hermann und Cl. Peters, Anwendung der röntgenographischen Fourieranalyse auf Fragen der chemischen Bindung. Ann. Physik [5] 34 (1939) 393—445, 12 Fig.

W. Bungardt und E. Oßwald, Ergänzung zu der Arbeit: Über die Rekristallisationstemperatur von Aluminium-Kupfer-Legierungen. Z. Metallkd. 31 (1939) 121, 4 Fig.

U. Dehlinger und A. Kochendörfer, Linienverbreiterung von verformten Metallen. Z. Kristallogr. [A] 101 (1939) 134—148, 5 Fig.

S. Dobinski, Zur Struktur polierter Metallflächen (Bemerkung zur Arbeit von E. Plessing). Physik. Z. 40 (1939) 232—233.

□ A. Findley and A. N. Campbell, The phase rule and its applications. 8 ed. Longmans, Green and Co. London, 1938. Pp. xv + 327. 12 s. 6 d. — *Kap. über Legierungen.*

R. Forrer, Etudes sur le moment magnétique dans les alliages ferromagnétiques. I. La question de l'activation et du moment élémentaire. J. Physique Radium [7] 10 (1939) 181—187, 4 Fig.

T. Fujiwara and T. Hudita, A method of producing a long single crystal of aluminium drawn wire. J. Sci. Hiroshima Univ. [A] 8 (1938) 293—296, 10 Fig. — *Laueaufnahmen.*

M. L. Fuller, Electron diffraction examination of metals. Metals Alloys 10 (1939) 85—89, 4 Fig.

M. L. Fuller, Electron diffraction examination of metals. Metals Alloys 10 (1939) 122—125, 8 Fig. — *Überblick.*

P. Gombas, Über die chemische Bindung des festen Heliums. Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 56 (1937) 914—923 [zit. nach CZ. 110 (1939) I, 2562].

G. Haensel, Über die Eigenschaften kohlenstoffreicher Eisen-Mangan-Kohlen-

stofflegierungen, insbesondere ihre Verwendbarkeit als Hartmetall. Diss. T. H. Breslau. 1938, 30 pp. [zit. nach MA. 10 (1939) MA. 232].

□ F. Halla, Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe. Eine Einführung für Ingenieure. 205 Abb. 308 S. 1939. J. A. Barth, Leipzig, Preis geb. RM. 28.80

F. Halla, R. Weil und F. Götze, Über das System Eisen—Zink II. Z. Metallkd. 31 (1939) 112—113, 4 Fig. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe von FeZn<sub>13</sub>.*

W. Hofmann, Röntgenographische Methoden bei der Untersuchung von Aluminium-Legierungen. Aluminium 20 (1938) 865—872, 16 Fig. — *Überblick und Al-Mn-System.*

R. Hultgren, Concerning the existence of a two-phase region in the ordering process. J. chem. Physics 7 (1939) 202—203.

R. Hultgren and L. Tarnopol, Effect of silver on the gold-copper superlattice, Au Cu. Am. Inst. Mining Met. Engrs., Inst. Metals Div., Tech. Pub. No. 1010 (1939) 10 pp. [zit. nach CA. 33 (1939) 2011<sup>a</sup>].

V. Kassatochkin, Electronic diffraction in the surface layers of metal alloys. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N.S.] 22 (1939) 37—38.

A. Kochendörfer, Linienverbreiterung bei cosinusförmigen Gitterstörungen Z. Kristallogr. [A] 101 (1939) 149—155, 2 Fig.

V. Kohlschütter† und H. Eggenberger, Bildung somatoider Strukturelemente bei der elektrolytischen Metallabscheidung. Helv. chim. Acta 22 (1939) 283—310, 32 Fig. — *Pulverdiagramme verwertet.*

K. S. Krishnan and N. Ganguli, Temperature variation of the magnetic anisotropy of graphite. Z. Kristallogr. [A] 100 (1939) 530—536, 1 Fig. — *Beziehung zur Struktur.*



- K. Lark-Horovitz and C. H. Ehrhardt, X-ray atom factors for Zn in ZnO. *Physic. Rev.* [2] 55 (1939) 605–606.
- F. Laves und H. J. Wallbaum, Die Kristallstruktur von  $Ni_3Ti$  und  $Si_3Ti$  (Zwei neue Typen). *Z. Kristallogr.* [A] 101 (1939) 78–93, 4 Fig. — *Vollständige Bestimmung*.
- G. Masing, Legierungen als chemische Systeme. Ihre technische Anwendung. *Naturw.* 27 (1939) 137–145, 7 Fig. — *Überblick*.
- K. Meisel, Die Kristallstrukturen des metallischen Scandiums. *Naturwiss.* 27 (1939) 230. — *Kub. u. hex. dicht. Packung*.
- A. Michel, Applications récentes de la spectrographie des rayons X à quelques problèmes métallurgiques. *Chimie Industrie* 41 (1939) 627–637, 8 Fig. — *Überblick*.
- K. Moeller, Zwei Mischkristallreihen zwischen Hume-Rothery-Verbindungen im ternären System Silber–Kupfer–Zink. *Naturwiss.* 27 (1939) 167.
- K. Moeller, Über eine Mischkristallreihe in den ternären Systemen  $Ag-Mn-Zn$  und  $Cu-Mn-Zn$ . *Naturw.* 27 (1939) 176.
- Z. Nishiyama, On the crystal structure of the surface layer of cobalt. *Nippon Kinzoku Gakkai-Si* 2 (1938) 202–207, 5 Fig. [jap., engl. Zus.].
- L. Northcott, Titanium and its effect upon iron and steel. I. — A summary of published information. *Iron Steel Inst., London, Spec. Rep. No. 24* (1939) 107–146, 11 Fig.
- H. Nowotny und A. Mohrnhelm, Die Kristallstruktur von  $Al_3Ca$ . *Z. Kristallogr.* [A] 100 (1939) 540–542. — *Vollständige Bestimmung (C 15-Typ)*.
- E. Orowan, Theory of the fatigue of metals. *Proc. Roy. Soc. London* [A] 171 (1939) 79–106, 14 Fig.
- A. Osawa and M. Okamoto, An X-ray analyse of alloys of the nickel-silicon system. *Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ.* (4. ser.) 27 (1939) 326–345, 9 Fig. — *Gitterkonstanten aller intermet. Verb.*
- A. Osawa and N. Shibata, The equilibrium diagram of the *Cu-Sb* system. Fourth report: an X-ray investigation of *Cu-Sb* alloys. *Nippon Kinzoku Gakkai-Si* 2 (1938) 502–510 [jap.; zit. nach MA. 10 (1939) MA. 173].
- E. A. Owen and E. W. Roberts, Factors affecting the limit of solubility of elements in copper and silver. *Phil. Mag.* [7] 27 (1939) 294–327, 5 Fig. — *Phasenuntersuchung, Gitterkonstanten*.
- E. Plessing, Bemerkung zur vorstehenden Notiz von S. Dobinski. *Physik. Z.* 40 (1939) 233–234.
- G. D. Preston, The diffraction of X-rays by age-hardening aluminium copper alloys. *Proc. Roy. Soc. London* [A] 167 (1938) 526–538, 22 Fig.
- J. W. Rodgers and W. R. Madocks, The influence of the alloying element on the A point in iron-cobalt and other alloys. *Iron Steel Inst., London, Spec. Rep. No. 24* (1939) 167–177, 9 Fig. — *Gitterkonstanten*.
- B. M. Rovinskiy, Effect of cold deformation on the values of crystal lattice constants. *Zhur. eksp. teor. fiz.* 8 (1938) 96–99 [russ.; zit. nach MA. 10 (1939) MA 175].
- M. Sato, On the energy state of the valency electrons in some metals. I, 40. Anomalous changes of various properties of Zn with temperature. *Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ.* [4. ser.] 27 (1939) 278–325, 30 Fig.
- T. Satō and T. Matuhasi, The *Bi-Sn* diagram. *Nippon Kinzoku Gakkai-Si* 2 (1938) 592–597 [zit. nach MA. 10 (1939) MA 229].
- C. N. Wall, An atomic distribution function for liquid sodium. *Physic. Rev.* [2] 54 (1938) 1062–1067, 2 Fig.
- F. Weibke und E. Hesse, Über die Legierungen des Galliums mit Gold.



Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939) 289—299, 13 Fig.

J. Young, Crystallographic studies of meteoric iron. Proc. Roy. Soc. London [A] **170** (1939) S 38.

## 2. Hydride. Boride. Karbide. Sillizide. Nitride. Arsenide. Antimonide. Wismutide.

H. Haraldson, Über die Phosphide des Kupfers. Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939) 337—354, 2 Fig. — *Pulverdiagramme; Gitterkonstanten von  $\text{Cu}_3\text{P}$ .*

K. Meisel, Kristallstruktur von Thoriumphosphiden. Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939) 300—312, 6 Fig. — *Vollständige Bestimmung von  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ; Untersuchung des Subphosphids.*

M. A. Peacock, Goldschmidtine, a newly recognized antimonide of silver. Amer. Min. **24** (1939) 227—241, 9 Fig. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe von  $\text{Ag}_2\text{Sb}$ .*

## 3. Oxyde. Hydroxyde.

G. W. Fox and D. W. Stebbins, Effect of quartz filters on the distribution of energy in Laue patterns. Physic. Rev. [2] **55** (1939) 405—408, 3 Fig.

R. Fricke and W. Dürr, röntgenographischer Teil zusammen mit E. Gwiner, Eine thermochemische und röntgenographische Untersuchung der Vorgänge bei der Bildung von Zinkeisen-spinell aus aktivem  $\text{ZnO}$  und verschiedenen aktiven Sorten von  $\text{Fe III}$ -Oxyd. Z. Elektrochem. **45** (1939) 254—262.

J. Grieve, and J. White, The system  $\text{FeO-TiO}_2$ . J. Roy. techn. College, Glasgow **4** (1939) 441—448, 8 Fig. — *Pulveraufnahmen.*

A. Helms and W. Klemm, Die Struktur der sogenannten „Alkalitetroxyde“. Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939) 97—106, 2 Fig. — *Vollständige Bestimmung.*

H. Heritsch und F. Machatschki, Kristallsystem und Gitterkonstanten von Artnit. Zentralbl. Min. [A] **1939**, 65—69.

R. S. Hilpert, A. Hoffmann und F. H. Huch, (Röntgenographischer Teil: A. Hoffmann), Untersuchungen über die Natrium-, Lithium- und Kupferferrite und ihre Überführung in Nitride. Ber. Dtsch. chem. Ges. **72** (1939) 848—853.

R. Jackson and A. G. Quarrell, An electron-diffraction study of oxide films on iron. Iron Steel Inst., London, Spec. Rep. No. **24** (1939) 65—105, 17 Fig.

W. Jander und G. Leuthner, Die Zwischenzustände, die bei der Bildung des Magnesiumtitanats aus Magnesiumoxyd und Titanoxyd im festen Zustand auftreten. Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939) 57—75, 12 Fig.

A. H. Jay and W. W. Stevenson, The X-ray examination of non-metallic residues obtained by the alcoholic iodine method. Iron Steel Inst., London, Spec. Rep. No. **25** (1939) 195—200.

I. Koga and M. Tatibana, Laue photograph of quartz and its application. Electrotechn. J. **3** (1939) 38—39 [jap.; zit. nach CA. **33** (1939) 2787\*].

H. W. Kohlschütter und E. Kallipke, Strukturelemente amorpher Eisenhydroxyde. Z. physik. Chem. [B] **42** (1939) 249—273, 7 Fig.

E. Kordes, Untersuchungen an den Systemen  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-PbO}$  und  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-PbO}$  im glasigen und kristallisierten Zustand. Fortschr. Min. usw. **23** (1939) CXXXVIII—CXXXIX (Autoreferat).

A. Krause, Die Aktivierung des röntgenographisch amorphen Eisen III-hydroxyd-Ferments durch Spuren  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde (LII. Mitt.); mitbearbeitet von A. Turowska und L. Kwintkiewiczówna. Ber. Dtsch. chem. Ges. **72** (1939) 637—641.

K. S. Krishnan and S. Banerjee, The magnetic anisotropy of manganite crystal in relation to its structure. Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 385—387.

D. P. Mellor, A note on the unit cell and probable space group of strontium

hydroxide octohydrate  $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ . Z. Kristallogr. [A] 100 (1939) 441–442.

M. F. Perutz and G. Seligman, A crystallographic investigation of glacier structure and the mechanism of glacier flow. Proc. Roy. Soc. London [A] 170 (1939) S 35–S 36.

T. E. Rooney, The alcoholic iodine method for the separation of oxides in steel. Iron Steel Inst., London, Spec. Rep. No. 25 (1939) 144–158, 6 Fig. — *Röntgenuntersuchung von Rückständen*.

K. Starke, Zur Struktur künstlicher Magnetite. Z. physik. Chem. [B] 42 (1939) 159–172.

T. Swinden, W. W. Stevenson and G. E. Speight, The fractional vacuum fusion method for the separation of oxides and gases in steel. Iron Steel Inst., London, Spec. Rep. No. 25 (1939) 63–85, 1 Fig.

H. Tazaki, Twin lamellae of boric acid,  $BO_3H_3$ . J. Sci. Hiroshima Univ. [A] 9 (1939) 21–27, 10 Fig. — *Laueaufnahmen*.

E. Tiede, Kristallochemische Untersuchungen an  $MgO$ - und  $LiF$ -Phosphoren. Ber. Dtsch. chem. Ges. 72 (1939) 644–645.

S. A. Tyler and R. W. Marsden, The nature of leucozene. J. sedimentary Petrol. 8 (1938) 55–58 [zit. nach Min. Abstr. 7 (1939) 234]. — *Pulveraufnahmen*.

S. Żeromski i W. Szamborska, O zastosowaniu rentgenografii do badania reakcyj w układach  $A_{st} = B_{st} + C_{gaz}$ . Sur l'application des rayons X à l'étude des systèmes  $A_{sol} = B_{sol} + C_{gaz}$ . Roczniki Chemii 18 (1938) 924–929, 3 Fig. [poln.; frz. Rés.] — *Pulverdiagramme von  $ZnCO_3$  und  $ZnO$ ,  $CdO$ ,  $CdCO_3$* .

#### 4. Sulfide. Sulfosalze. Selenide. Telluride.

F. A. Bannister, A. Pabst and G. Vaux, The crystallography of sartorite. Min. Mag. 25 (1939) 264–270, 1 Fig. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe*.

J. Ch. L. Favejee, Zur Methodik der röntgenographischen Bodenforschung. Z.

Kristallogr. [A] 100 (1939) 425–436, 5 Fig. — *Pulverdiagramme*.

F. A. Kröger, Formation of solid solutions in the system zincsulfide-manganesesulfide. Z. Kristallogr. [A] 100 (1939) 543–545, 1 Fig. — *Struktur der Mischkristalle (Wurtzit- bzw. Sphalerit-Typus)*.

L. Levy and D. W. West, The differential action of nickel, iron and cobalt upon the fluorescence and phosphorescence of certain zinc sulphide phosphors when excited by X-rays. Trans. Faraday Soc. 35 (1939) 128–134, 8 Fig.

C. J. Milner, Sulphide phosphors and the zone theory of solids. Trans. Faraday Soc. 35 (1939) 104–114, 4 Fig.

A. Neuhaus, Über Pyrit mit vollkommener Teilbarkeit nach 111. Fortschr. Min. usw. 23 (1939) CXLVI–CXLVII (Autoreferat).

N. Riehl, New results with luminescent zinc sulphide and other luminous substances. Trans. Faraday Soc. 35 (1939) 135–147, 1 Fig.

P. A. Thiessen and K. Molière, Über den Einfluß der Absorption auf den Brechungseffekt der Elektronenstrahlen. I. Teil. Messungen des inneren Potentials an den polaren Tetraederflächen der Zinkblende. Ann. Physik [5] 34 (1939) 449–460, 4 Fig.

#### 5. Halogenide.

C. R. Bailey, J. B. Hale and J. W. Thompson, The molecular structures of carbon and silicon tetrafluorides. Proc. Roy. Soc. London [A] 167 (1939) 555–567.

M. C. F. Beukers, Crystal growth of sodium chloride on galena. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 58 (1939) 435–447, 10 Fig.

R. Brill, H. G. Grimm, C. Hermann und Cl. Peters, Anwendung der röntgenographischen Fourieranalyse auf Fragen der chemischen Bindung. Ann. Physik [5] 34 (1939) 393–445, 12 Fig.

V. Caglioti and G. Giacomello, Nature of the chemical bond. II. Structure of potassium hydrofluoride. *Ricerca sci.* **9**, I (1938) 545—549 [zit. nach CA. **33** (1939) 1559\*].

W. Eitel, Die Wirkung der Fluoride als Mineralisatoren in technischen Prozessen. *Fortschr. Min. usw.* **23** (1938) CXI—CXIV, 2 Fig. (Autoreferat).

W. Fischer und O. Jübermann, Über Phosphorpentachlorid und Aluminium-Phosphor-Chlorid  $AlPCl_6$ . *Z. anorg. allg. Chem.* **235** (1939) 337—351. — *Konstitutionsdiskussion.*

T. Fujiwara and I. Takesita, Reflection patterns of X-rays with crystal. *J. Sci. Hirosima Univ. [A]* **8** (1938) 297—302, 14 Fig.

G. S. Idanov and N. G. Sevastianov, X-ray analysis of the crystalline structure of  $Na_2BeF_4$ . *C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N.S.]* **22** (1939) 170. — *Gitterkonstanten.*

C. Lieber, Über strukturelle Veränderungen von entwässertem Bariumchlorid beim weiteren Erhitzen. *Z. physik. Chem. [B]* **42** (1939) 240—248, 6 Fig. — *Pulveraufnahme von entwässertem Bariumchlorid.*

D. P. Mellor, The unit cell and space group of  $Cs_2CuCl_4$ . *Z. Kristallogr. [A]* **101** (1939) 160—161.

A. Pabst, A fluoride with pyrochlore structure. *Nature, London* **143** (1939) 520—521. — *Bestimmung von Ralstonit* ( $Na_2, MgF_2 \cdot 3Al(F, OH)_3 \cdot 2H_2O$ ).

M. H. Pirene, The diffraction of X-rays by gas molecules. A comparison with electron diffraction and a discussion of the results for  $SiHCl_3$ . *J. chem. Physics* **7** (1939) 144—155, 11 Fig.

M. H. Pirene, Untersuchung des Moleküls  $SiHCl_3$  mit Röntgeninterferenzen. *Physik. Z.* **40** (1939) 145—158, 14 Fig. — *Abstände, Winkel.*

F. Seitz, The nature of lattice defects in silver bromide crystals. *Physic. Rev.* **[2]** **54** (1938) 1111—1112, 2 Fig.

D. W. Tartakowski, Röntgenographische Untersuchung von Flüssigkeiten am Beispiel des  $CCl_4$ . *J. exp. theor. Physik* **7** (1937) 1373—1379 [russ.; zit. nach CZ. **110** (1939) I, 2136].

E. Tiede, Kristallochemische Untersuchungen an  $MgO$ - und  $LiF$ -Phosphoren. *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **72** (1939) 611—615.

W. Werker, Die Kristallstruktur des  $Rb_2SnJ_6$  und  $Cs_2SnJ_6$ . *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **58** (1939) 257—258. —  $K_2PtCl_6$ -*Typ.*

## 6. Borate.

T. Watanabe, Kotoit,  $Mg_3B_2O_6$ , ein neues gesteinsbildendes Mineral. *Fortschr. Min. usw.* **23** (1939) CLXVI—CLXVII (Autoreferat).

## 7. Karbonate.

H. Heritsch und F. Machatschki, Kristallsystem und Gitterkonstanten von Arinit. *Zentralbl. Min. [A]* **1939**, 65—69.

G. Venturello, Carbonato neutro e carbonati basici di berillio. *Gazz. chim. Ital.* **69** (1939) 73—86, 7 Fig. — *Pulveraufnahmen.*

R. M. Whitmer and G. A. Lindsay, Anomalous dispersion of X-rays in calcite. *Phys. Rev. [2]* **54** (1938) 988—993, 6 Fig.

S. Żeromski i W. Szamborska, O zastosowaniu rentgenografii do badania reakcyj w układach  $A_{st} = B_{st} + C_{gaz}$ . Sur l'application des rayons X à l'étude des systèmes  $A_{sol} = B_{sol} + C_{gaz}$ . *Roczniki Chemii* **18** (1938) 924—929, 3 Fig. [poln.; frz. Rés.] — *Pulverdiagramme von  $ZnCO_3$  und  $ZnO$ ,  $CdO$ ,  $CdCO_3$ .*

## 8. Nitrate.

A. Ferrari e L. Coghi, Cobaltinitriti dei metalli bivalenti. *Gazz. chim. Ital.* **69** (1939) 3—10, 2 Fig. — *Vollständige Bestimmung.*

C. V. Raman, T. M. K. Nedungadi, Lattice oscillations in crystals. *Nature*,



London 148 (1939) 679, 1 Fig. — *Untersuchungen an  $\text{NaNO}_3$ .*

### 9. Phosphate.

N. V. Belvov, On some isomorphic substitutions in the apatite group. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N.S.] 22 (1939) 89–92, 5 Fig.

I. D. Borneman-Starinkevitch, On isomorphic substitutions in apatite. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N.S.] 22 (1939) 143–145.

S. v. Gliszczynski, Beitrag zur »Isomorphie« von Monazit und Krokoit. Eine kritische Stellungnahme. Z. Kristallogr. [A] 101 (1939) 1–16, 4 Fig. — *Isotopie von Monazit und Krokoit; Gitterkonstanten.*

E. S. Larsen, 3rd, Overite, a new mineral from Fairfield, Utah. Amer. Min. 24 (1939) 188 (Vortragsreferat). — *Gitterkonstanten von  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ .*

D. McConnell, Isomorphic substitutions in apatite. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N.S.] 22 (1939) 87–88.

E. B. Sandell, M. H. Hey, and D. McConnell, The composition of francolite. Amer. Min. 24 (1939) 277 [Vortragsreferat].

J. Thewlis, and G. E. Glock and M. M. Murray, Chemical and X-ray analysis of dental, mineral and synthetic apatites. Trans. Faraday Soc. 35 (1939) 358–363, 1 Fig. — *Pulverdiagramme.*

### 10. Arsenate. Antimonate. Wismutate.

H. Heritsch, Über die Struktur des Olivenites. Fortschr. Min. usw. 23 (1939) CXXX–CXXXI (Autoreferat).

### 11. Chromate.

### 12. Molybdate. Wolframate.

### 13. Sulfate. Sulfite. Thionate.

H. Anspach, Die Struktur von Mn-Leonit. Z. Kristallogr. [A] 101 (1939) 39–77, 20 Fig. — *Vollständige Bestimmung von  $\text{MnK}_4(\text{SO}_4)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .*

K. S. Krishnan, A. Mookherji and A. Bose, Investigations on magnetic-crystalline action. VI. Further studies on paramagnetic crystals. Philos. Trans. Roy. Soc. London [A] 238 (1939) 125–148. — *Beziehung zur Struktur.*

H. O'Daniel, Die Gitterbeziehungen und Mischverhältnisse zwischen  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ca}(\text{PO}_4\text{H}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Fortschr. Min. usw. 23 (1939) CVIII–CX (Autoreferat).

F. Hammel, Contribution à l'étude des sulfates de la série magnésienne. Ann. Chimie [11] 11 (1939) 247–358, 21 Fig. — *Gitterkonstanten.*

### 14. Selenate. Tellurate.

### 15. Manganate. Rhenate.

### 16. Chlorate.

### 17. Bromate. Jodate.

### 18. Osmiamate. Platinat.

### 19. Aluminate. Silikate. Titanate. Germanate. Zirkonate.

S. H. Chao, D. L. Smare, and W. H. Taylor, An X-ray examination of some potash-soda-feldspars. Amer. Min. 24 (1939) 277 [Vortragsreferat].

G. F. Claringbull, A new occurrence of bavenite. Amer. Min. 24 (1939) 277 [Vortragsreferat].

W. Eitel, Die Wirkung der Fluoride als Mineralisatoren in technischen Prozessen. Fortschr. Min. usw. 23 (1938) CXI–CXIV, 2 Fig. (Autoreferat).

St. B. Hendricks, The crystal structure of nacrite  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  and the polymorphism of the kaolin minerals. Z. Kristallogr. [A] 100 (1939) 509–518, 2 Fig. — *Vollständige Bestimmung.*

W. Jander und G. Leuthner, Die Zwischenzustände, die bei der Bildung des Magnesiumtitanats aus Magnesiumoxyd und Titanoxyd im festen Zustand auftreten. Z. anorg. allg. Chem. 241 (1939) 57–75, 12 Fig.

J. de Lapparent, Défense de l'atta-



pulgate. Bull. Soc. Franç. Min. 61 (1938) 253—283, 4 Fig. — *Div. Pulverdiagramme*.

M.-Th. Mackowsky, Über die chemisch-physikalischen Zusammenhänge in den Granatsystemen Großular-Melanit und Melanit-Titanmelanit unter dem Einfluß des Eisens bzw. Titans. Chemie Erde 12 (1939) 123—157, 10 Fig. — *Gitterkonstanten*.

H. Meixner, Früchte mineralogischer Gemeinschaftsarbeit. Fortschr. Min. usw. 23 (1939) CXLI—CXLIH (Autoreferat).

A. Michel-Lévy et J. Wyart, Synthèse de l'anorthite par pneumatolyse à l'aide d'explosifs brisants. C. R. Acad. Sci. Paris 208 (1939) 1030—1033, 3 Fig. — *Pulverdiagramme*.

A. Pabst, The relation of stellerite and epidemine to stilbite. Min. Mag. 25 (1939) 271—276.

## 20. Vanadate. Niobate. Tantalate. Verbindungen seltener Erden. Uranate.

K. S. Krishnan, A. Mookherij and A. Bose, Investigations on magne-crystalline action. VI. Further studies on paramagnetic crystals. Philos. Trans. Roy. Soc. London [A] 238 (1939) 125—148. — *Beziehung zur Struktur*.

## 21. Komplexverbindungen.

M. Bassière, Structure cristalline des azotures. La constitution de l'anion azothydrique. C. R. Acad. Sci. Paris 208 (1939) 659—661, 1 Fig.

H. Heritsch und F. Machatschki, Kristallsystem und Gitterkonstanten von Artinit. Zentralbl. Min. [A] 1939, 65—69.

K. A. Jensen, Über die räumliche Konfiguration von Plato- und Palladokomplexen. Z. anorg. allg. Chem. 241 (1939) 115—133.

J. A. A. Ketelaar and J. W. Zwartsenberg, The crystal structure of the cyanogen halides. I. The structure of the cyanogen iodide. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 58 (1939) 448—452. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe von ICN*.

O. Kraus, Kristallographische und röntgenographische Untersuchungen an einer neuen Hydratgruppe der 12-Heteropolsäuren. Ein Beitrag zur Kenntnis der Kristallstruktur und der kristallochemischen Eigenschaften der Heteropolverbindungen. Z. Kristallogr. [A] 100 (1939) 394—413, 3 Fig. — *Gitterkonstanten von  $H_n[X Y_{12} O_{46}]$* .

## 22. Organische Verbindungen.

K. Banerjee, and J. Bhattacharjya, Diamagnetic susceptibilities of some non-aromatic organic crystals. Z. Kristallogr. [A] 100 (1939) 420—424.

H. Berger, Interferometrische Messungen an halogensubstituierten Paraffinen. Physik. Z. 38 (1937) 370—379, 15 Fig.

R. Brill, H. G. Grimm, C. Hermann und Cl. Peters, Anwendung der röntgenographischen Fourieranalyse auf Fragen der chemischen Bindung. Ann. Physik [5] 34 (1939) 393—445, 12 Fig.

C. W. Bunn, The crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons. The "shape" of the  $>CH$  group. Trans. Faraday Soc. 35 (1939) 482—491, 5 Fig. — *Vollst. Bestimmung*.

G. L. Clark, S. T. Gross, and W. H. Smith, X-ray diffraction patterns of crystalline sol rubber prepared from ethereal solution. J. Res. Natl. Bur. Standards 22 (1939) 105—107, 3 Fig.

C. S. Fuller and C. J. Frosch, Further investigation of the chain structure of linear polyesters. J. phys. Chem. 43 (1939) 323—334, 9 Fig. — *Abstände; Faserdiagramme*.

S. D. Gehmann and J. E. Field, An X-ray investigation of crystallinity in rubber. Physic. Rev. [2] 55 (1939) 594 (Vortragsreferat).

K. Heß, H. Kießig, W. Wergin und W. Engel, Zur Kenntnis der Bildung von Cellulose in der Zellwand. Ber. Dtsch. chem. Ges. 72 (1939) 642—652. — *Div. Röntgendiagramme*.

- M. L. Huggins, The structure of proteins. J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 755.
- J. Kakinoki, The investigation of thin films of cellulose derivatives by electron diffraction. (A preliminary report.) Proc. physico-math. Soc. Japan [3] **21** (1939) 66–74, 3 Fig.
- R. Kohlhaas und A. Lüttringhaus, Valenzwinkelstudien, III. Mitteil., Röntgenographische Ermittlung des Bindungswinkels am Schwefelatom in einem Diphenylsulfid-Derivat. Ber. Dtsch. chem. Ges. **72** (1939) 897–906, 11 Fig.
- T. Kubo, Über die Parallelitätserhöhung der Micelle in natürlicher Cellulose. (Über ein höchst orientiertes Cellulose-Präparat). Naturw. **27** (1939) 278–279, 3 Fig. — *Faserdiagramme*.
- J. J. de Lange, J. M. Robertson and I. Woodward, X-ray, crystal analysis of transazobenzene. Proc. Roy. Soc. London [A] **170** (1939) S 30–S 31. — *Fourieranalyse*.
- M. W. Lister and L. E. Sutton, Electron diffraction investigations of trimethylamine oxide and dimethyl sulphone and their bearing on the lengths of coordinate links. Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 495–505, 4 Fig.
- K. H. Meyer, Konstitution, Kristallmodell und Textur der Cellulose. Österr. Chem. Ztg. **42** (1939) 7–10, 7 Fig.
- L. Misch et A. J. A. van der Wyk, La structure de l'oxamide. Arch. Sci. physiques nat. [5] **20** (1938) 96–98. — *Gitterkonstanten; Diskussion der Punktlagen*.
- R. C. L. Mooney, An X-ray determination of the structure of tetramethyl ammonium dichloriodide crystals  $N(CH_3)_4ICl_2$ . Z. Kristallogr. [A] **100** (1939) 519–529, 3 Fig. — *Vollständige Bestimmung*.
- A. Müller, A. Schallamach, Crystal structure of methane at the transition point, 20,4° K. Nature, London **143** (1939) 375–376.
- G. E. Murray and B. E. Warren, X-ray study of benzene-cyclohexane mixtures. J. chem. Physics **7** (1939) 141–143, 3 Fig.
- H. Nowotny, E. Henglein, Über die Struktur von  $OsO_5C_4(CH_3)_2$ . Naturw. **27** (1939) 167. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe*.
- J. W. H. Oldham and A. R. Ubbe-lohde, Structure and melting of long chain ketones. Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 328–337.
- D. P. Riley, and I. Fankuchen, A derived Patterson analysis of the skeleton of the cyclol  $C_2$  molecule. Nature, London **143** (1939) 648–649, 3 Fig.
- J. M. Robertson and A. R. Ubbe-lohde, Structure and thermal properties associated with some hydrogen bonds in crystal. I. The isotope effect. Proc. Roy. Soc. London [A] **170** (1939) 222–240, 6 Fig. — *Untersuchung der D-Substitution für H*. — II. Thermal expansion. ib. **241**–251, 4 Fig. — *Untersuchung an NaCl,  $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$  and  $(COOD)_2 \cdot 2D_2O$ ,  $C_6H_4(OH)_2$  and  $C_6H_4(OD)_2$* .
- J. M. Robertson, Crystal structure and configuration of the isomeric azobenzenes. J. chem. Soc. London **1939**, 232–236, 3 Fig.
- A. Schallamach, X-ray investigation of the structure transition of methane at the  $\lambda$  point. Proc. Roy. Soc. London [A] **171** (1939) S 44.
- A. A. Trapeznikow, Mechanical properties of «two-dimensional» caoutchouc. The micellar structure of caoutchouc. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N.S.] **22** (1939) 83–86, 3 Fig.
- W. Wittstadt, Äußerer Einfluß und innerer Zustand beim Kautschuk. Kautschuk **15** (1939) 11–14, 8 Fig. — *Div. Röntgendiagramme*.

## 23. Biologisch wichtige Substanzen.

- A. E. Alexander, Science dissects the pearl. Sci. American **95** (1939) 294–

297, 11 Fig. — *Überblick (Röntgenaufnahmen)*.

N. P. Badenhuizen, Die Struktur des Stärkekornes. *Protoplasma* 28 (1937) 293–326 [zit. nach N. J. Min. Ref. I (1939) 7].

J. D. Bernal, Structure of proteins. *Nature*, London 143 (1939) 663–667, 1 Fig. — *Überblick*.

F. Halle, Über den Aufbau der Eiweißmoleküle. *Kolloid Z.* 81 (1937) 334–349, 9 Fig. — *Zusammenfassung*.

M. Harders-Steinhäuser, Polarisationsoptische Erforschung der Struktur des Zahnschmelzes. *Kolloid Z.* 83 (1938) 86–98, 8 Fig. — *Zusammenfassung*.

T. Svedberg and others, A discussion on the protein molecule. *Proc. Roy. Soc. London [A]* 170 (1939) 40–79.

J. Thewlis, and G. E. Glock and M. M. Murray, Chemical and X-ray analysis of dental, mineral and synthetic apatites. *Trans. Faraday Soc.* 35 (1939) 358–363, 1 Fig. — *Pulverdiagramme*.

## 24. Technisches. Materialprüfung.

Adrian, Werkstofforschung im Spiegel der Lilienthal-Gesellschaft für Luftfahrtforschung. *Automobiltechn. Z.* 41 (1938) [zit. nach MA. 10 (1939) MA 232].

C. Auchter, Über die Lichtbogen-schweißung des Aluminiums. *Aluminium* 1939, 137–146, 8 Fig. — *Röntgenbild einer Schweißbraupe*.

Ch. S. Barrett and L. H. Lewenson, Structure of iron after drawing, swaging and elongating in tension. *Amer. Inst. Mining Met. Engrs. Tech. Publ. No. 1038* (1939) 47 pp. [zit. nach CA. 33 (1939) 2862<sup>1</sup>].

W. Bragg, The molecular basis of the strength of materials. *Trans. North East Coast Inst. Engrs. and Shipbuilders*, 7 th. Andrew Laing Lecture, IV, Pt. 2, 33–53 (Nov. 1938); *Engineer* 166, 572–574 [zit. nach CA. 33 (1939) 2010<sup>5</sup>].

E. Brandenberger, Über bildzeichnende Streustrahlung bei Röntgenauf-

nahmen. *Z. techn. Physik* 20 (1939) 124–126, 4 Fig.

B. van Dijk, Einige Probleme bei der Röntgendurchleuchtung. *Philips' Techn. Rundschau* 4 (1939) 119–122.

J. Ehlers, Röntgenanalytische Untersuchung von Ionen der keramischen Industrie. *Angew. Min.* 1 (1939) 397–416, 5 Fig.

□ F. Halla, Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe. Eine Einführung für Ingenieure. 205 Abb. 308 S. 1939. J. A. Barth, Leipzig, Preis geb. RM. 28.80

W. Hofmann, Röntgenographische Methoden bei der Untersuchung von Aluminium-Legierungen. *Aluminium* 20 (1938) 865–872, 16 Fig. — *Überblick und Al-Mn-System*.

A. H. Jay, An X-ray study of aluminosilicate refractories. *Brit. Clayworker* 47 (1938) 276–278 [zit. nach CA. 33 (1939) 1898<sup>3</sup>].

G. W. C. Kaye, W. Binks and G. E. Bell, X-ray and  $\gamma$ -ray protective values of building materials. *Brit. J. Radiology* 11 (1938) 676–685 [zit. nach CA. 33 (1939) 2031<sup>4</sup>].

H. Krächter, Röntgenographische Bestimmung der Formziffer gekerbter Rundstäbe. *Z. Metallkd.* 31 (1939) 114–115, 2 Fig.

Th. U. Matthew, The mechanism of wear in metals. *J. Roy. Techn. College, Glasgow* 4 (1938) 360–375, 14 Fig. — *Pulveraufnahmen an Abrasionsprodukten*.

A. Michel, Applications récentes de la spectrographie des rayons X à quelques problèmes métallurgiques. *Chimie Industrie* 41 (1939) 627–637, 8 Fig. — *Überblick*.

E. A. W. Müller, Hilfsmittel und Anwendungsbeispiele für die technische Röntgendurchstrahlung. *Siemens Veröffentlichungen aus dem Gebiete der Meßtechnik*. Februar 1939, 59–65, 37 Fig. — *Erweit. Sonderdruck aus Siemens-Z.* 18, H. 5. — *Überblick*.

B. Ya. Pines, Physical methods for studying refractories. Ukrain. Nauch — Issled. Inst. Ogneuporov Kisloutuporov 44 (1938) 102—109 [zit. nach CA. 33 (1939) 3092<sup>a</sup>].

G. Singer, L. S. Taylor, and A. L. Charlton, Concrete as a protective material against high-voltage X-ray. J. Res. Nat. Bureau Standards 21 (1939) 783—794, 8 Fig.

## 25. Gemenge verschiedener Stoffarten.

H. Clausen, Röntgenographische Untersuchung dänischer Tonarten. Medd. Dansk Geol. Foren. Bd. 8, H. 2, 7 S. Kopenhagen. 1936.

L. R. L. Dunn, Note on some bentonitic clays from Hawke's Bay. New Zealand J. Sci. Technol. [B] 20 (1938) 162 B—165 B.

J. Ehlers, Röntgenanalytische Untersuchung von Ionen der keramischen Industrie. Angew. Min. 1 (1939) 397—416, 5 Fig.

G. E. Ekblaw and R. E. Grim, Some geological relations between the constitution of soil materials and high way construction. State of Illinois, Div. State Geol. Surv., Rep. of Investigations — No. 42, Urbana, 1937, 16 S., 4 Fig.

J. Ch. L. Favejee, Zur Methodik der röntgenographischen Bodenforschung. Z. Kristallogr. [A] 100 (1939) 425—436, 5 Fig. — *Pulverdiagramme*.

G. Keppeler und G. Aurich, Zur Kenntnis der Tonminerale und ihrer Wasserbindung im Rohton und in Scherben (B 89). Sprechsaal 72 (1939) 109—113 15 Fig. — *Div. Pulveraufnahmen*.



# Die Kristallstruktur von Thalliosulfid ( $Tl_2S$ ).

Von J. A. A. Ketelaar und E. W. Gorter, Leiden.

Die große Polarisierbarkeit des Thalliumions ergibt die Möglichkeit der Bildung von in kristallchemischer Hinsicht besonders interessanter Verbindungen (vgl.  $TlF^1$ ). Eine röntgenographische Untersuchung der Systeme Thallium-Schwefel und Thallium-Selen erschien deswegen interessant, auch weil das zweitgenannte System den Übergang zu den Systemen mit rein metallischer Bindung bildet. Über das System  $Tl-Se$  wird demnächst berichtet werden.

Aus dem Schmelzdiagramm, wie es summarisch von Pélabon<sup>2</sup>) bestimmt wurde, folgt die Existenz der Verbindungen  $Tl_2S$  und  $TlS^3$ ), in Übereinstimmung mit dem röntgenographischen Befund. In dieser Arbeit wird über die Struktur des Thalliosulfids  $Tl_2S$  berichtet werden. Eine Untersuchung des monoklinen Monosulfids  $TlS$  wird folgen.

## Herstellung.

Durch Zusammenschmelzen von Thallium und Schwefel in berechneten Mengen in einer Wasserstoffatmosphäre bei einem Druck von ungefähr 6 cm Hg bei Zimmertemperatur in zugeschmolzenen Röhren wurde ein blauschwarzer metallglänzender Regulus erhalten. Dieser ließ sich leicht in Kristallplättchen ohne deutliche seitliche Begrenzungen, jedoch mit vollkommener Spaltbarkeit nach einer Fläche zerteilen.

Pulveraufnahmen eines solchen Präparats waren völlig identisch mit denen des Thalliosulfids, erhalten durch Fällung einer ammoniakalischen Thallosalzlösung mit Schwefelwasserstoff.

## Bestimmung des Elementarkörpers.

Beobachtungen aus der Literatur<sup>4</sup>), sowie das Auftreten von sich unter Winkeln von  $120^\circ$  schneidenden Linien auf den Spaltflächen deuten auf die Zugehörigkeit zum hexagonalen System.

Wegen der Blättchenform der Kristalle wurden nur gute Drehaufnahmen um Achsen in der Spaltfläche (0001) erhalten. Aus diesen

1) J. A. A. Ketelaar, Z. Kristallogr. **92** (1935) 30.

2) H. Pélabon, C. R. Acad. Sci. Paris **145** (1907) 118; M. Hansen, Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Berlin 1936, S. 1037.

3) Nach Pélabon:  $Tl_8S_7$ .

4) V. Staneck, Z. anorg. allg. Chem. **17** (1898) 117.

Diagrammen ging tatsächlich die Zugehörigkeit zum hexagonalen System, und zwar zur Lauesymmetriegruppe  $C_{3i}$  hervor. Aus Schwenkaufnahmen mit  $CuK\alpha$ -Strahlung um die Achsen  $[10\bar{1}0]$  und  $[11\bar{2}0]$  wurde für die Abmessungen des Elementarkörpers erhalten:

$$a = 12,20 \pm 0,07 \text{ \AA}, \quad c = 18,17 \pm 0,06 \text{ \AA}, \quad c/a = 1,490.$$

Mit der pyknometrisch bestimmten Dichte  $d_4^{25} = 8,40^1$ ) berechnet sich die Zahl der Moleküle im Elementarkörper zu  $Z = 27,0^4 \sim 27$ . Die röntgenographische Dichte beträgt somit  $d_{r\ddot{o}} = 8,39$ .

### Bestimmung der Kristallstruktur.

Aus der beobachteten Lauesymmetrie  $C_{3i}-\bar{3}$  folgt, daß die Struktur den Symmetrieklassen  $C_{3i}-\bar{3}$  oder  $C_3-3$  angehört. Da die Indizes aller in großer Zahl beobachteten Reflexionen der Rhomboederbedingung genügen, kommen nur die Raumgruppen  $C_{3i}^2-R\bar{3}$  und  $C_3^4-R3$  in Betracht. Diese Raumgruppen unterscheiden sich nur durch das Vorhandensein eines Symmetriezentrums in der erstgenannten Raumgruppe. Wir werden den allgemeineren Fall der Raumgruppe  $C_3^4-R3$  diskutieren.

Das Elementarrhomboeder hat eine Kantenlänge  $a = 13,61 \text{ \AA}$  und einen Polkantenwinkel  $\alpha = 82^\circ$ . Hierin sind also 9 Moleküle  $Tl_2S$  enthalten. Wir werden uns im folgenden der hexagonalen Indizierung bedienen.

$C_3^4-R3$ . In dieser Raumgruppe sind folgende zwei Punktlagen vorhanden<sup>2)</sup>:

$$(000, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}, \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}) +$$

$$3(a) \quad 00z.$$

$$9(b) \quad xyz; \quad \bar{y}x - yz; \quad y - x\bar{x}z.$$

Zur Unterbringung der 54  $Tl$ -Atome und der 27  $S$ -Atome kommt nur eine Anordnung von 6mal 9(b) für  $Tl$  und 3mal 9(b) für  $S$  in Betracht. Die große Zahl der Parameter ließe zunächst die Bestimmung der Struktur als ziemlich aussichtslos erscheinen, wenn nicht wichtige Andeutungen beständen, welche zu einer angenäherten Lösung führen.

1. Der verfügbare Raum ist nicht viel größer als der Raum, der von einer dichtesten Kugelpackung der Thalliumatome allein eingenommen wird. (Vgl.:  $\alpha$ - $Tl$ :  $a = 3,45 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,52 \text{ \AA}$  und  $Tl_2S$ :  $\frac{1}{3}a = 4,07 \text{ \AA}$ ,  $\frac{1}{3}c = 6,06 \text{ \AA}$ . Die Annahme einer ungefähr dichtesten Kugelpackung liegt also auf der Hand.

1) W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe. Leipzig 1934, S. 92.

2) Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Berlin 1935.

2. Die vollkommene Spaltbarkeit nach der Basisfläche deutet auf ein Schichtengitter hin.

3. Die Reflexionen lassen sich in drei Gruppen einteilen, deren Intensitäten sich beträchtlich voneinander unterscheiden. Durchschnittlich sind die Intensitäten der Reflexionen mit  $h$ ,  $k$  und  $l = 3p$  stark beobachtet worden. Schwächer sind diejenigen Reflexionen, für welche nicht mehr  $h$  und  $k = 3p$ , sondern nur noch die Bedingungen  $h-k$  und  $l = 3p$  erfüllt sind, während alle Reflexionen, für welche diese Einschränkungen nicht gelten und also  $h$ ,  $k$  und  $l \neq 3p$  sind, sehr viel schwächer sind. In erster Näherung können wir die Struktur also mit einem Elementarkörper mit  $\frac{1}{3}a$  und  $\frac{1}{3}c$ , welcher nur zwei Thalliumatome enthält, beschreiben.

Wir werden zuerst die Atomanordnung in dieser »Idealstruktur« ableiten, wobei wir die Schwefelatome, die nur wenig zur Intensität beitragen, vorläufig beiseite lassen.

Für die zwei  $Tl$ -Atome kommen in der Idealstruktur nur die Punktlagen,  $000$ ,  $\frac{1}{3}\frac{2}{3}z'_{Tl}$  in Frage, d. h. eine hexagonale dichteste Kugelpackung; dies geht auch aus den beobachteten Intensitätsverhältnissen der Reflexionen mit  $h$ ,  $k$  und  $l = 3p$  hervor. Diese Anordnung läßt sich im wahren Elementarkörper mit folgenden Parameterwerten der sechs 9-zähligen Punktlagen beschreiben:

$$\begin{array}{lll|lll} x_1 = \frac{1}{9}, & y_1 = \frac{2}{9}, & z_1 = 0, & x_4 = \frac{2}{9}, & y_4 = \frac{1}{9}, & z_4 = z_{Tl} \\ x_2 = \frac{1}{9}, & y_2 = \frac{2}{9}, & z_2 = \frac{1}{3}, & x_5 = \frac{2}{9}, & y_5 = \frac{1}{9}, & z_5 = z_{Tl} + \frac{1}{3}, \\ x_3 = \frac{1}{9}, & y_3 = \frac{2}{9}, & z_3 = \frac{2}{3}, & x_6 = \frac{2}{9}, & y_6 = \frac{1}{9}, & z_6 = z_{Tl} + \frac{2}{3}. \end{array}$$

Der Parameter  $z_{Tl}$  berechnet sich (unter Vernachlässigung der Schwefelatome) zu  $\sim 0,15$ .

Das  $S$ -Atom ist im (27mal kleineren) Elementarkörper der Idealstruktur nur auf der Punktlage  $\frac{2}{3}\frac{1}{3}z'_s$  unterzubringen; andere Möglichkeiten gibt es nicht, da der Schwefel nur in den oktaedrischen Lücken zwischen den  $Tl$ -Atomen Platz finden kann. Im wahren Elementarkörper käme der Schwefel, falls angenommen wird, daß sich dieser genau in der Mitte der Thalliumschichten befindet, also auf drei 9-zählige Punktlagen mit den Parameterwerten:

$$\begin{array}{lll} x_1 = \frac{1}{3}, & y_1 = \frac{1}{3}, & z_1 = \frac{z_{Tl}}{2} \quad \text{oder} \quad \frac{z_{Tl}}{2} + \frac{1}{6}, \\ x_2 = \frac{2}{3}, & y_2 = 0, & z_2 = \frac{z_{Tl}}{2} \quad \text{oder} \quad \frac{z_{Tl}}{2} + \frac{1}{6}, \\ x_3 = 0, & y_3 = \frac{2}{3}, & z_3 = \frac{z_{Tl}}{2} \quad \text{oder} \quad \frac{z_{Tl}}{2} + \frac{1}{6}. \end{array}$$

Da  $z_{Tl}$  nicht genau  $\frac{1}{3}$  ist, sondern  $\sim 0,15$  beträgt, kann man die Schwefelschichten entweder zwischen den Thalliumschichten mit dem größeren Abstand  $\frac{1}{3} - z_{Tl}$ , oder zwischen diejenigen mit dem kleineren Abstand  $z_{Tl}$  einlagern. Eine eingehende Berechnung der Intensitäten der Basisreflexionen zeigt, daß die  $S$ -Atome nur zwischen den  $Tl$ -Schichten mit dem Abstand  $\frac{1}{3} - z_{Tl}$  angeordnet sein können.  $z_{Tl}$  kann jetzt genauer

Tabelle I. Intensität der Basisreflexionen.

sin $\theta$		$hkl$	Intensität	
beob.	berechnet		berechnet	geschätzt
42,6 <sup>5</sup>	42,7	0003	3	ssss
25,3 <sup>5</sup>	25,4	0006	553	ssst
38,1	38,1	0009	79	st
50,8	50,8	00012	148	sst
63,5	63,5	00015	34	m
76,3	76,2	00018	31	ms
89,0	88,9	00021	91	ms

zu  $0,152 \pm 0,002$  berechnet werden;  $z_s$  ist also  $0,243 \pm 0,002$ , wenn wir wiederum annehmen, daß die  $S$ -Schichten sich gerade mitten zwischen den  $Tl$ -Schichten befinden. (Die Abweichungen werden jedenfalls gering sein.) Mit diesen Parameterwerten berechnen wir die Atomabstände in der Idealstruktur:

Der Abstand $Tl - Tl$ in einer Schicht:	4,07 Å.
» » $Tl - Tl$ zwischen zwei unmittelbar benachbarten Schichten:	3,62 Å.
» » $Tl - Tl$ » nicht benachbarten Schichten:	4,03 Å.
» » $Tl - S$	2,85 Å.

Die so berechneten Abstände stimmen nahezu mit den aus den Goldschmidtschen Atomradien<sup>1)</sup> berechneten  $Tl = 1,71$  Å,  $S = 1,04$  Å überein.

Die Abweichungen der wirklichen Struktur von der Idealstruktur können also nur gering sein. Wie oben erwähnt, lassen sich die Reflexionen nach ihren Intensitäten in drei Gruppen einteilen; stark sind solche mit  $h, k$  und  $l = 3p$ ; schwach sind die Reflexionen, für welche  $h - k$  und  $l = 3p$ , während alle sonstigen Reflexionen sehr schwach sind. Wir werden jetzt die Reflexionen der zweiten Gruppe berücksichtigen und die Idealstruktur derart abändern, wie es von den Intensitäten dieser Reflexionen gefordert wird. Wir werden also die dreifache Wiederholung

1) Internationale Tabellen loc. cit.



der Struktur in der Richtung der  $c$ -Achse beibehalten und somit setzen  $x_1 = x_2 = x_3$ ,  $y_1 = y_2 = y_3$ , und  $x_4 = x_5 = x_6$ ,  $y_4 = x_5 = y_6$ . Die  $z$ -Parameter und die Parameter der Schwefelatome werden nicht geändert, die Abänderung von  $x_1$  und  $y_1$  und  $x_4$  und  $y_4$  wird  $0,02a = (0,25\text{\AA})$  wohl nicht übersteigen.

Es sind für eine Reihe von Reflexionen, speziell aus den Reflexionen  $22\bar{4}l$ , die Intensitäten berechnet worden, wenn  $x_1$  und  $y_1$ , und  $x_4$  und  $y_4$  um  $\pm 0,02$  geändert werden. Die beste Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten erhält man für die Abänderungen:

$$\begin{aligned}\Delta x_1 &= +0,02, \Delta y_1 = -0,02, \\ \Delta x_4 &= +0,02 \text{ und } \Delta y_4 = -0,02.\end{aligned}$$

Zwecks besserer Bestimmung der Richtungen der Abänderungen von der Idealstruktur wurden für dieselben Reflexionen die Intensitäten berechnet, wenn nur  $x_1$  oder  $y_1$ , und  $x_4$  oder  $y_4$  geändert werden; die beste Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten wird hier erhalten für die Abänderungen:

$$\Delta x_1 = 0, \Delta y_1 = -0,02, \Delta x_4 = 0, \Delta y_4 = -0,02.$$

Mit den zwischen beiden liegenden Werten:

$$\begin{array}{ll} \Delta x_1 = +0,01 & x_1 = 0,12 \\ \Delta y_1 = -0,02 & \text{also: } y_1 = 0,20 \\ \Delta x_4 = +0,01 & x_4 = 0,23 \\ \Delta y_4 = -0,02 & y_4 = 0,09 \end{array}$$

wird eine noch etwas bessere Übereinstimmung mit der Beobachtung erhalten (vgl. Tab. II).

Richtung und Größe der Abänderungen sind jetzt ungefähr bestimmt. Mit dieser Struktur berechnen sich aber die Intensitäten aller Reflexionen mit  $h, k$  und  $l \neq 3p$  noch immer zu Null.

In genau gleicher Weise wie oben könnte man jetzt  $x_1$ ,  $x_2$  und  $x_3$  und  $y_1$ ,  $y_2$  und  $y_3$  usw., schließlich auch die  $z$ -Parameter und die Parameter der Schwefelatome ändern und Richtung und Größe dieser Abänderungen bestimmen. Zu diesem Zweck müssten aber die oben erhaltenen Werte für  $x_1 (= x_2 = x_3)$ ,  $x_4 (= x_5 = x_6)$ ,  $y_1$ ,  $y_4$  usw. sehr genau bekannt

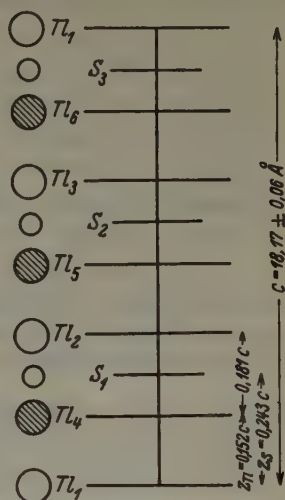


Fig. 1. Vertikaler Durchschnitt durch die Elementarzelle; zeigt die Reihenfolge der Schichten.

Tabelle II.

Intensität der Reflexionen  $22\bar{4}l$  und  $22\bar{4}\bar{l}$  auf Schwenkaufnahmen um  $[11\bar{2}0]$

$hkl$	$s^2$	Intensität geschätzt	$hkl$	$s^2$	Intensität geschätzt
2243	174	m s	2243	150	m s
2246	4	—	2246	44	—
2249	130	st	2249	81	m s
22412	19	—	22412	29	s
22415	73	m s	22415	31	s
22418	22	—	22418	58	s
22421	38	s	22421	8	s s s

Auf eine Wiedergabe der auf den Schwenkaufnahmen um  $[10\bar{1}0]$  und  $[11\bar{2}0]$  beobachteten zahlreichen Reflexionen wird, wegen der nur qualitativen Bedeutung der Intensitäten, zufolge des großen Einflusses der Absorption bei der Blättchenform des Kristalls, verzichtet.

sein. Die Ableitung der wirklichen Struktur würde eine sehr erhebliche Rechenarbeit fordern, indem die Änderung auf mannigfache Weise vorgenommen werden müßte. Außerdem würde das Resultat kaum die Mühe lohnen, indem es sich nur um überaus geringe Abweichungen handeln kann. Weiterhin sind auch die beobachteten Intensitätsverhältnisse zufolge der starken Absorption, die wegen der Blättchenform der Kristalle sehr störend wirkt, nicht zuverlässig. Auf eine genauere Berechnung wird daher verzichtet.

Die Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Intensitäten im Pulverdiagramm war befriedigend, wenn man der Erhöhung der Intensitäten aller Flächen, welche parallel der Basisfläche liegen, oder welche mit dieser Fläche nur einen geringen Winkel einschließen, Rechnung trägt. Die dritte Kategorie der Reflexionen, die auf den Schwenkaufnahmen sehr schwache Reflexionen ergaben (für welche gilt:  $h, k$  und  $l \neq 3p$ ), wurden im Pulverdiagramm gar nicht beobachtet.

### Diskussion der Struktur.

Wie obige Ausführung zeigt, ist die Struktur des Thallosulfids nur wenig verschieden von einer einfachen »Idealstruktur«. Diese Struktur ist ein Anti-Schichtengitter (Typus C6 des  $PbJ_2$ ); ein solches ist bisher nur noch beim Silbersubfluorid,  $Ag_2F$ , angenommen, aber noch nicht vollständig bestätigt worden<sup>1)</sup>.

1) H. Ott u. H. Seyfarth, Z. Kristallogr. **67** (1928) 430.; H. Terrey u. H. Diamond, J. Chem. Soc. London **1928**, S. 2820.

Zufolge der hohen Polarisierbarkeit des einwertigen Thalliumions gerade in Kombination mit einem zweiwertigen negativen Ion ist die Möglichkeit eines solchen Anti-Schichtengitters für  $Tl_2S$  zu erwarten. Wie aus den beobachteten Abständen und deren Übereinstimmung mit den für ein Atomgitter erwarteten Werten hervorgeht, scheint es jedoch fraglich, ob es angebracht ist, die Struktur des  $Tl_2S$  noch als Ionengitter zu betrachten. Es soll jedoch darauf hingewiesen werden, daß bei zunehmender Polarisierung ein kontinuierlicher Übergang des Ionengitters in ein Atomgitter zu erwarten ist. Folglich besteht kein Gegensatz zwischen dem Anti-Schichtengitter, das verständlich wird auf Grund der Eigenschaften der Ionen, und den gefundenen Abständen, welche auf einen Aufbau aus Atomen hinweisen.

Die Vermutung Hassels, daß »das Auftreten dieser Anti-Schichtengitter wenig wahrscheinlich erscheint, außer vielleicht in Fällen, wo das Kation ein großes natürliches Dipolmoment besitzt«<sup>1)</sup>, hat sich also nicht als zutreffend erwiesen.

Die Zwischenstellung dieser Verbindung wird noch besonders auffällig durch den Vergleich der Struktur des  $Tl_2S$  mit jener der  $\alpha$ -Modifikation des Thalliums.

Wenn wir den Elementarkörper der idealisierten Struktur des Thalosulfids ( $a = 4,07 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,06 \text{ \AA}$ ,  $z'_{Tl} = 0,456$ ) mit demjenigen des  $\alpha$ -Thalliums<sup>2)</sup> ( $a = 3,45 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,52 \text{ \AA}$ ) einer hexagonalen dichtesten Kugelpackung vergleichen, so sehen wir, daß die Packung der  $Tl$ -Atome sich nur wenig geändert hat. Der Abstand zwischen zwei sich berührenden  $Tl$ -Schichten hat sich nicht geändert; der Abstand zwischen zwei  $Tl$ -Schichten, zwischen welche sich eine Schwefelschicht eingelagert hat, ist um 20%, die  $a$ -Periode um 18% größer geworden.

Die Struktur hat also auch eine gewisse Ähnlichkeit mit den Einlagerungsstrukturen<sup>3)</sup>, welche einen typischen metallischen Charakter haben.

Zahl und Abstand der Nachbaratome sind:

	Zahl	Abstand
$Tl-Tl$ innerhalb einer Schicht:	6	4.07 $\text{\AA}$
$Tl-Tl$ in zwei benachbarten Schichten:	3	3.62 $\text{\AA}$
$Tl-Tl$ in nicht benachbarten Schichten:	3	4.03 $\text{\AA}$
$Tl-S$ :	6	2.85 $\text{\AA}$

Die zweite Näherung zur wirklichen Struktur wird erhalten, indem rings um jedes  $S$ -Atom die 3  $Tl$ -Atome der einen Nachbarschicht um

1) O. Hassel, Kristallchemie. Dresden 1934, S. 20.

2) Strukturbericht I S. 49, 45; II S. 173.

3) G. Hägg, Z. physikal. Chem. B 12 (1931) 33.

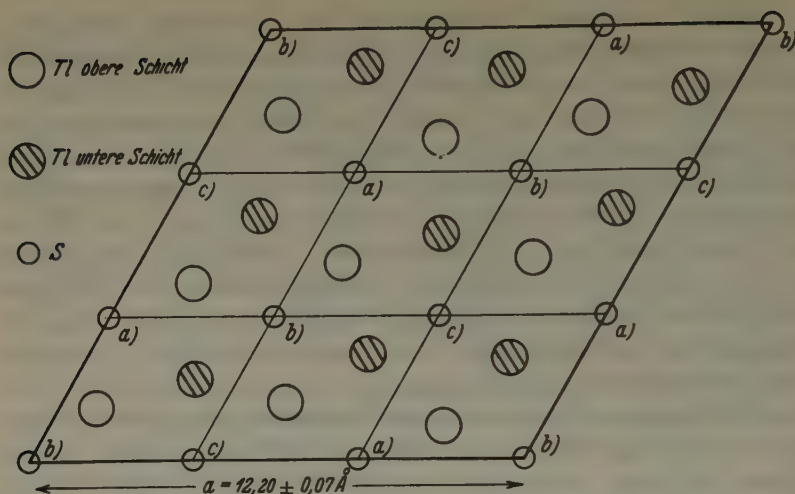


Fig. 2. Horizontale Projektion der Elementarzelle;  $\circ$  bedeutet  $S_1$  oder  $S_2$  oder  $S_3$ ,  $\circ$  bedeutet  $TL_2$  oder  $TL_3$  oder  $TL_1$ ,  $\bullet$  bedeutet  $TL_4$  oder  $TL_5$  oder  $TL_6$ . (Vergleiche Fig. 1.) [Wegen a), b), c) siehe die Tabelle der Abstände.]

$\sim 0,02 a$  näher heranrücken, die 3 TL-Atome der andern Schicht jedoch um denselben Abstand fortrücken, ohne aber die ebene Schicht zu verlassen.

Mit den oben berechneten Parameterwerten findet man für Zahl und Abstand der Nachbaratome:

	Zahl	Abstand
<i>TL-TL</i> innerhalb der 1. Schicht:	2	4,31 Å
<i>TL-TL</i> » » 1. »	2	3,50 Å
<i>TL-TL</i> » » 1. »	2	4,46 Å
<i>TL-TL</i> » » 2. »	2	3,91 Å
<i>TL-TL</i> » » 2. »	2	4,63 Å
<i>TL-TL</i> » » 2. »	2	3,72 Å
<i>TL-TL</i> in zwei benachbarten Schichten:	1	3,73 Å
<i>TL-TL</i> » » » »	1	3,60 Å
<i>TL-TL</i> » » » »	1	3,63 Å
<i>TL-TL</i> in nicht benachbarten Schichten:	1	4,14 Å
<i>TL-TL</i> » » » »	1	4,03 Å
<i>TL-TL</i> » » » »	1	4,06 Å
<i>S-TL</i> a) <i>TL</i> in oberer Schicht:	3	2,79 Å
<i>S-TL</i> <i>TL</i> in unterer Schicht:	3	3,06 Å
<i>S-TL</i> b) <i>TL</i> in oberer Schicht:	3	2,70 Å
<i>S-TL</i> <i>TL</i> in unterer Schicht:	3	2,97 Å
<i>S-TL</i> c) <i>TL</i> in oberer Schicht:	3	3,15 Å
<i>S-TL</i> <i>TL</i> in unterer Schicht:	3	2,61 Å



**Zusammenfassung.**

Es wurde die Kristallstruktur des Thallosulfids  $Tl_2S$  bestimmt. Die Abmessungen des hexagonalen Elementarkörpers sind:

$$a = 12,20 \pm 0,07 \text{ \AA}$$

$$c = 18,17 \pm 0,06 \text{ \AA}$$

Zahl der Moleküle im hexagonalen Elementarkörper  $z = 27$ ,  $d_{r\bar{6}} = 8,39$ .

Rhomboedrischer Elementarkörper  $a = 13,61 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 82^\circ$ .

Die Raumgruppe ist  $C_3^4 - R\bar{3}$ .

Mit einer geringen Idealisierung läßt sich die Struktur als ein Anti-Schichtengitter vom Bleijodid- oder C6-Typus beschreiben. Die geringen Abweichungen der Parameterwerte von jenen der Idealstruktur konnten nicht vollständig bestimmt werden. Die Parameterwerte sind in hexagonaler Indizierung:

$$Tl: 6 \times 9(b) \quad (000, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}, \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}) +$$

$$xyz; \bar{y} x - y z; y - x \bar{x} z$$

$$\text{mit } x_1 \cong x_2 \cong x_3 = 0,12, \quad x_4 \cong x_5 \neq x_6 = 0,23$$

$$y_1 \cong y_2 \cong y_3 = 0,20, \quad y_4 \cong y_5 \cong y_6 = 0,09$$

$$z_1 \cong z_2 - \frac{1}{3} \cong z_3 - \frac{2}{3} = 0, \quad z_4 \cong z_5 - \frac{1}{3} \cong z_6 - \frac{2}{3} = 0,152 \pm 0,002.$$

$$S: 3 \times 9(b) \quad (000, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}, \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}) \pm .$$

$$xyz; \bar{y} x - y z; y - x \bar{x} z$$

$$\text{mit } x_1 = \frac{1}{3}, \quad x_2 = \frac{2}{3}, \quad x_3 = 0.$$

$$y_1 = \frac{1}{3}, \quad y_2 = 0, \quad y_3 = \frac{2}{3}.$$

$$z_1 = z_2 - \frac{1}{3} = z_3 = \frac{2}{3} - 0,243 \pm 0,002.$$

Die Übereinstimmung der berechneten Atomabstände mit den aus den Goldschmidtschen Atomradien erhaltenen ist befriedigend.

Leiden, Laboratorium für anorganische und physikalische Chemie  
der Universität.

Eingegangen den 20. April 1939.

# The Space Group of 1, 3, 5-Trinitrobenzene Crystal.

By S. L. Chorghade,  
Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta.

## 1. *s*-Trinitrobenzene Crystal and its Unit Cell.

*s*-Trinitrobenzene crystallizes in the orthorhombic bipyramidal class in the form of thick rhombic plates parallel to {010} plane, and elongated along the *c* axis. The crystals are fairly transparent and pale yellow, without appreciable pleochroism.

The crystals were studied by the rotating crystal method, using a Shearer gas-tube with copper anticathode and a camera of 5 cm. radius. From the rotation photographs about the three crystallographic axes (Fig. 1), the dimensions of the unit cell were found to be

$$a = 12.77, \quad b = 26.97, \quad c = 9.74 \text{ \AA}$$

These axial lengths bear the ratios

$$a : b : c = 0.4736 : 1 : 0.3613$$

as compared with

$$a : b : c = 0.9487 : 1 : 0.7269$$

given in Groth<sup>1</sup>), showing that both the *a* and *c* axes are halved.

Taking the density of the crystal as 1.69, the above dimensions will correspond to 16 molecules (16.08) of  $C_6H_3(NO_2)_3$  in the unit cell.

## 2. Indexing the Reflecting Planes.

In order to find the reflecting planes to which the various spots are due, several sets of oscillation photographs were taken about the *a*, *b*, and *c* axes, usually with 15° as the range of oscillation. This range, however, was shortened to 10°, and sometimes to 5°, when the spots were not properly resolved. Basal nets were drawn for the *a*, *b* and *c* oscillations with

1. $b^* = 0.0571,$	$c^* = 0.158$
2. $a^* = 0.121,$	$c^* = 0.158$
3. $a^* = 0.121,$	$b^* = 0.0571,$

---

1) Chem. Krystalogr. 4, p. 16.

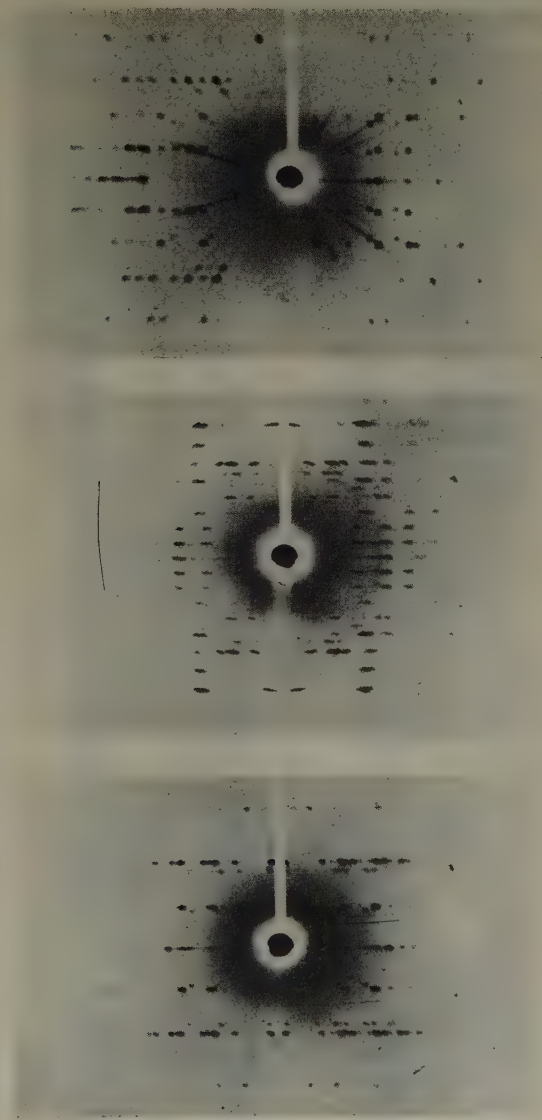


Fig. 1. a) Oscillation photograph ( $15^\circ$ ) about  $a$ -axis, with the beam along  $c$ -axis.  
 b) Rotation photograph about  $b$ -axis.  
 c) Rotation photograph about  $c$ -axis.

and the oscillation photographs were indexed according to the reciprocal lattice method described by Bernal<sup>1)</sup>.

All the reflections were measured up to  $\xi = 1.2$ . Although this value is small, it gave sufficient number of planes for classification, since the unit cell is large.

The results are given in Tables I and II.

Table I.

$hkl$	Intensity	$hkl$	Intensity	$hkl$	Intensity
200	wm	0(22)2	wm	206	vw
400	wm	0(23)2	vw	401	m
600	w	0(24)2	vw	402	ms
800	vw			403	wm
(10)00	w	044	wm	404	vw
020	a?	024	m	405	w
040	wm	044	wm	601	m
060	s	054	m	602	vvw
080	wm	074	wm	603	w
0(10)0	m	084	m	605	vw
0(12)0	m	094	vvw	606	vw
0(14)0	w	0(10)4	vw		
0(16)0	wm	0(11)4	w	801	w
0(20)0	w	0(12)4	wm	802	w
0(22)0	w	0(13)4	m		
		0(14)4	vw	(10)02	w
002	m	0(15)4	vw	(10)03	w
004	vw	0(16)4	w	(10)04	vw
006	wm	0(21)4	vw		
				140	ms
012	s	036	w	160	s
022	m	066	w	180	s
032	ms	086	vw	1(10)0	m
042	s	096	vvw	1(12)0	vvw
052	vs	0(15)6	vw	1(14)0	vvw
062	ms	0(20)6	vw	1(16)0	wm
072	s			1(20)0	vvw
082	vs	048	vvw	1(22)0	vw
092	wm	028	vvw		
0(10)2	m	038	vvw	220	wm
0(11)2	m	048	vvw	240	wm
0(12)2	wm			260	vs
0(13)2	w	201	w	280	ms
0(14)2	vw	202	s	2(10)0	wm
0(15)2	vw	203	ms	2(12)0	vw
0(20)2	vw	204	wm	2(14)0	w
		205	w	2(16)0	w

1) Proc. Roy. Soc. London 113 (A) (1927) 117.



Table I (continued).

$hkl$	Intensity	$hkl$	Intensity	$hkl$	Intensity
2(22)0	w	4(16)0	vw	720	w
320	wm	4(18)0	vvw	740	vvw
340	s	520	vw	760	vw
360	vvw	540	vw	780	w
380	m	560	m	7(10)0	vw
3(10)0	ms	580	m	7(12)0	vw
3(12)0	wm	5(10)0	wm	820	w
3(16)0	vw	5(12)0	m	840	wm
3(18)0	w	5(14)0	vw	880	vw
420	m	5(16)0	w	920	w
440	wm	620	m	9(14)0	vvw
460	w	640	m	(10)20	vvw
480	m	660	w	10(10)0	w
4(10)0	wm	680	vw	(11)40	vw
4(12)0	w	6(10)0	w		
4(14)0	vvw	6(14)0	w		

Table II. General Planes.

$hkl$	Intensity	$hkl$	Intensity	$hkl$	Intensity
111	w	1(11)2	wm	164	w
121	a	1(12)2	wm	174	vw
131	wm	1(13)2	wm	115	vvw
141	ms	1(14)2	wm	125	wm
151	wm	1(15)2	vw	175	wm
161	vs	113	s	195	vw
171	m	123	s	116	w
181	wm	133	vs	166	w
1(10)1	w	143	a	176	vw
1(11)1	w	153	vw	147	vvw
1(13)1	vw	163	vw	167	vw
1(14)1	vw	173	m	211	ms
1(15)1	w	183	m	221	ms
112	w	193	w	231	a
122	m	1(10)3	vvw	241	vvw
132	ms	1(11)3	m	251	wm
142	a	1(13)3	wm	261	vw
152	m	1(17)3	vw	271	wm
162	s	114	wm	281	m
172	ms	124	vw	2(10)1	m
182	ms	134	s	2(11)1	m
192	m	144	a	2(13)1	vw
1(10)2	wm	154	wm		

Table II (continued).

<i>hkl</i>	Intensity	<i>hkl</i>	Intensity	<i>hkl</i>	Intensity
2(15)1	w	311	s	354	w
2(16)1	vw	321	ms	364	w
212	ms	331	vw	394	vvw
222	s	341	ms	315	w
232	vw	351	wm	325	m
242	a	361	ms	335	wm
252	ms	371	wm	355	vw
262	a	381	wm	365	vvw
272	w	391	m	385	vw
282	w	3(10)1	w		
292	vw	3(11)1	w	346	vw
2(10)2	wm	3(12)1	w		
2(12)2	vw	3(14)1	w	411	wm
2(13)2	wm	3(15)1	vw	421	a
2(14)2	vw			431	vw
213	w	312	ms	441	w
223	vw	322	s	451	wm
233	vw	332	ms	461	wm
243	vw	342	wm	481	w
253	m	352	w	491	vvw
263	m	362	ms	4(10)1	wm
273	w	372	wm	4(11)1	vw
283	m	382	wm	4(12)1	wm
2(10)3	w	392	wm	4(13)1	vw
2(11)3	w	3(11)2	wm	4(16)1	w
2(12)3	w	3(12)2	wm		
2(13)3	w	3(13)2	vw	412	ms
2(18)3	vw	3(16)2	w	422	a
				432	ms
214	w	313	m	442	wm
224	vvw	323	m	462	wm
234	m	333	w	472	wm
244	vw	343	m	482	vw
254	wm	353	wm	4(10)2	wm
264	m	363	wm	4(12)2	w
274	vw	383	w	4(13)2	vw
2(10)4	wm	393	vvw	4(15)2	w
225	w	3(10)3	w		
		3(11)3	w	413	ms
216	w	3(12)3	wm	433	w
226	vw	3(16)3	vw	463	vvw
286	vw	3(18)3	vw	473	w
				483	w
217	vvw	314	m	493	w
257	vvw	334	wm	4(15)3	w
		344	vw	4(16)3	w

Table II (continued).

$hkl$	Intensity	$hkl$	Intensity	$hkl$	Intensity
414	w	584	vvw	751	w
434	w	515	w	771	vvw
444	vw	535	w	781	vw
454	w	545	w	791	vw
464	vw	555	vw	712	vw
494	vvw	516	vvw	722	vw
445	w	611	m	772	vw
426	vvw	621	m	792	w
436	vvw	641	w	713	vw
511	vvw	651	w	723	w
521	w	661	vw	733	a
531	w	671	wm	743	vw
551	wm	681	vw	753	vw
561	w	691	vw	773	vvw
5(10)1	wm	6(10)1	wm	7(13)3	vvw
5(11)1	vw	6(11)1	vw	7(14)3	vvw
5(12)1	w	6(12)1	vw	7(15)3	vw
5(13)1	vw	612	w	714	vw
512	w	622	wm	724	vw
522	w	632	wm	734	vw
532	wm	642	w	774	vvw
552	vw	652	w	715	vw
582	w	662	vw	811	w
5(10)2	w	672	wm	821	w
513	m	6(10)2	vw	812	w
523	wm	614	w	822	w
533	m	624	vw	832	w
543	w	634	w	842	vw
563	w	635	w	872	vw
583	vw	633	w	873	vvw
593	wm	643	vw	8(13)3	vw
5(10)3	vw	673	w	814	vw
5(11)3	w	683	vw	824	vw
514	m	693	w	884	vw
524	vw	711	vvw	992	vw
534	w	721	w	924	vw
554	vw	731	wm	(10)22	vw
564	w	741	vvw		
574	w				

vs = very strong; s = strong; ms = medium strong; m = medium; wm = weak medium; w = weak; vw = very weak; vvw = just visible; a = absent.

### 3. The Determination of the Space Group.

It is evident from the tables, that the reflections from the general planes show no regular absences; all types are present. The lattice is, therefore, simple orthorhombic. Characteristic extinctions are observed in the following sets of prism planes:—

The  $(0kl)$  reflections are halved if  $l$  is odd,  $(h0l)$  reflections if  $h$  is odd, and  $(h k 0)$  reflections if  $k$  is odd.

The results conform to the space group  $Q_h^{15}$  (or  $D_{2h}^{15}$  in the notation of Schoenflies<sup>1)</sup>), in the holohedral class of orthorhombic crystals. Groth's assignment of *s*-trinitrobenzene crystal to the orthorhombic bipyramidal class from the morphological data, about which there was some uncertainty, is therefore correct.

#### Summary.

A determination of the space group of 1,3,5-trinitrobenzene, has been made on the basis of rotation and oscillation photographs. The unit cell has the dimensions

$$a = 12.77, \quad b = 26.97, \quad c = 9.74 \text{ \AA},$$

and contains 16 molecules of  $C_6H_3(NO_2)_3$ .

It is found that the  $(0kl)$  reflections are halved if  $l$  is odd, the  $(h0l)$  reflections if  $h$  is odd and the  $(h k 0)$  reflections if  $k$  is odd, and the  $(hkl)$  reflections show no characteristic absences. The crystal is, therefore, based on a simple orthorhombic lattice and belongs to the space group  $Q_h^{15}$  ( $Pcab$ ) in the holohedral class.

In conclusion, the author wishes to express his grateful thanks to Professor K. S. Krishnan for his keen interest and helpful advice during this investigation.

---

1) Astbury and Yardley, Philos. Trans. Roy. Soc. London **224** (A) (1924) 235.

Received, April 1939.



# Berechnung verallgemeinerter Gitterpotentiale.

Von G. Molière, Berlin-Dahlem.

Wir befassen uns in dieser Arbeit mit der Berechnung gewisser nicht absolut konvergenter Gittersummen, wie sie in der Theorie der Ionenkristalle auftreten. Betrachten wir z. B. die unendlichen Gittersummen der Form

$$\alpha_n = \sum_i' \pm \frac{1}{r_i^n} \quad (n = 1, 2, 3). \quad (1)$$

(Das Indextripel  $l = (l_1, l_2, l_3)$  nummeriert in (1) die Gitterpunkte unabhängig von ihrer Ladung; wir beschränken uns im Augenblick auf einfache Typen binärer Ionengitter. Das positive oder negative Vorzeichen in (1) ist zu nehmen, je nachdem  $r_i$  einen Gitterabstand zwischen zwei Gitterpunkten ungleichen oder gleichen Ladungsvorzeichens bedeutet.) Für  $n = 1$  stellt (1) die bekannte Madelungsche Konstante dar, die insbesondere für die elektrostatischen Anteile der Nullpunktsenergie und der Kompressibilität von Ionenkristallen maßgeblich ist. In einer gleichzeitig an anderer Stelle von uns veröffentlichten Arbeit<sup>1)</sup>, die sich mit der Theorie des festen Zustandes befaßt, treten auch (soweit uns bekannt ist, erstmalig) die Größen (1) für  $n = 2$  und  $n = 3$  auf, und zwar  $\alpha_2$  bei der Berechnung des elektrostatischen Anteils des Spannungs- bzw. thermischen Ausdehnungskoeffizienten sowie der Änderung der Kompressibilität mit der Temperatur und  $\alpha_3$  bei der linearen Abweichung der spezifischen Wärme vom Dulong-Petitschen Wert. Der Wunsch, eine Methode zu haben, welche auch die verallgemeinerten Madelungskonstanten  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  zu berechnen gestattet, war der Anlaß zu vorliegender Arbeit.

Die im folgenden beschriebene Methode zur Berechnung verallgemeinerter Gitterpotentiale stellt eine Verallgemeinerung (und Vereinfachung) der bekannten Ewaldschen Methode dar. Die Verallgemeinerung derselben war notwendig, weil sie in ihrer ursprünglichen, von P. P. Ewald<sup>2)</sup> angegebenen Form wie auch in der von M. Born<sup>3)</sup> bereits vereinfachten Form für die Berechnung der verallgemeinerten Gitterpotentiale (wie z. B. der obigen Gittersummen  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$ ) nicht ohne weiteres anwendbar ist.

1) Erscheint etwa gleichzeitig in den Ann. Physik.

2) P. P. Ewald, Ann. Physik 64 (1921) 253; Z. Kristallogr. 56 (1921) 129.

3) M. Born, Hdb. d. Physik XXIV 2, S. 740 ff.

1. Wir betrachten die verallgemeinerten »Gitterpotentiale«

$$\varphi_n(\mathbf{r}) = \sum_l \sum_k \frac{e_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_k^l|^n} \quad (n = 1, 2, 3). \quad (2)$$

Dabei ist:

$\mathbf{r}_k^l = \mathbf{r}_k + \mathbf{r}^l$  der Ortsvektor des zum  $k$ -ten Teilgitter gehörigen Gitterpunktes in der  $l$ -ten Gitterzelle,

$\mathbf{r}^l$  der Ortsvektor des Ursprungs der  $l$ -ten Gitterzelle,

$\mathbf{r}_k$  der  $k$ -te Basisvektor = Ortsvektor des  $k$ -ten Gitterpunktes in der nullten Gitterzelle,

$e_k$  die Ladung der Gitterpunkte des  $k$ -ten Teilgitters; für die Gesamtladung einer Gitterzelle gilt die Neutralitätsbedingung  $\sum_k e_k = 0$ .

Für  $n = 1$  stellt (2) das elektrostatische Potential des Gitters an der Stelle  $\mathbf{r}$  dar. — Wir formen die Summanden in (2) um durch Benutzung je einer der drei Identitäten:

$$\frac{1}{r} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-\alpha^2 r^2} d\alpha \quad (\text{für } n = 1), \quad (3a)$$

$$\frac{1}{r^2} = \int_0^\infty e^{-\alpha^2 r^2} d\alpha \quad (\text{für } n = 2), \quad (3b)$$

$$\frac{1}{r^3} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-\alpha^2 r^2} \alpha^2 d\alpha \quad (\text{für } n = 3). \quad (3c)$$

Dabei nehmen die  $\varphi_n$  der Gleichung (2) die Form an:

$$\varphi_n = \sum_l \sum_k e_k \int_0^\infty d\alpha, \quad (4)$$

wobei für  $n = 1, 2, 3$  der jeweils aus (3a, b, c) mit  $r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}_k^l|$  sich ergebende Integrand eingesetzt zu denken ist. Die darin bestehende Schwierigkeit, daß die Reihen (4) nicht absolut konvergent sind, beseitigen wir jetzt dadurch, daß wir als untere Grenzen der Integrale in (4) statt 0 einen Wert  $\delta > 0$  wählen und anschließend zur Grenze  $\delta \rightarrow 0$  übergehen. Wir definieren also die  $\varphi_n$  durch

$$\varphi_n = \lim_{\delta \rightarrow 0} \sum_l \sum_k e_k \int_\delta^\infty d\alpha \quad (4')$$

Nach dem Vorgang von P. P. Ewald unterteilen wir nun den Integrationsweg an einer willkürlichen Stelle  $\varepsilon$  gemäß

$$\int_0^\infty \rightarrow \int_0^\epsilon + \int_\epsilon^\infty.$$

I
II

Da die Gittersumme in (4') jetzt absolut konvergent ist, dürfen wir die Summation über die beiden Teilintegrale getrennt ausführen und zugleich die Reihenfolge der Summationen und der Integration in geeigneter Weise vertauschen, so daß (4') die Form annimmt<sup>1)</sup>:

$$\varphi_n = \varphi_n^I + \varphi_n^{II} \quad (5)$$

mit 
$$\varphi_n^I = \sum_k e_k \sum_l \int_\epsilon^\infty d\alpha \quad (6I)$$

und 
$$\varphi_n^{II} = \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_\delta^\epsilon d\alpha \sum_k e_k \sum_l. \quad (6II)$$

Für die ersten Anteile  $\varphi_n^I$  erhält man nach gliedweiser Ausführung der Integration:

$$\varphi_1^I(r) = \sum_k e_k \sum_l \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_\epsilon^\infty e^{-\alpha^2 |r-r_k^l|^2} d\alpha = \sum_k e_k \sum_l \frac{G(\epsilon |r-r_k^l|)}{|r-r_k^l|} \quad (7a)$$

$$\varphi_2^I(r) = \sum_k e_k \sum_l \int_\epsilon^\infty e^{-\alpha |r-r_k^l|^2} d\alpha = \sum_k e_k \sum_l \frac{e^{-\epsilon |r-r_k^l|^2}}{|r-r_k^l|^2} \quad (7b)$$

$$\varphi_3^I(r) = \sum_k e_k \sum_l \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_\epsilon^\infty e^{-\alpha^2 |r-r_k^l|^2} \alpha^2 d\alpha = \sum_k e_k \sum_l \frac{D(\epsilon |r-r_k^l|)}{|r-r_k^l|^3}, \quad (7c)$$

wobei zur Abkürzung die Funktionen  $G(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-\xi^2} d\xi$  und

$D(x) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi$  eingeführt sind. — Für die zweiten Anteile der  $\varphi_n$  erhalten wir gemäß (6II):

$$\varphi_1^{II}(r) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \sum_k e_k \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_\delta^\epsilon \sum_l e^{-\alpha^2 |r-r_k^l|^2} d\alpha \quad (8)$$

1) Das Verfahren der Zerlegung in zwei Anteile durch Einführung einer Trennungsstelle  $\epsilon$  im Integrationsweg mit anschließender Fouriertransformation des einen Anteils stammt von P. P. Ewald und stellt das Kernstück seiner Methode dar. Von Ewald selbst wurde dieses Verfahren nicht wie hier von uns auf die Gittersummen selbst, sondern auf die Fourierreihe des Gitterpotentials angewandt. — Unserem Grenzübergang  $\delta \rightarrow 0$ , der notwendig ist, um mit absolut konvergenten Reihen operieren zu können, entspricht bei Ewald der Grenzübergang von kontinuierlicher zu diskontinuierlicher Ladungsverteilung.

und entsprechende Ausdrücke für  $\varphi_2^{\text{II}}$  und  $\varphi_3^{\text{II}}$ . Die Gittersumme in (8) stellt eine dreifachperiodische Funktion von  $\mathbf{r}$  dar; wir formen diese in eine dreifache Fourierreihe um mit Hilfe der Ewaldschen » $\Theta$ -Transformationsformel«:

$$\sum_{\mathbf{m}} e^{-\frac{1}{4\xi}|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\mathbf{m}}|^2} = \frac{8\pi^{3/2}\xi^{1/2}}{V} \sum_{\mathbf{m}} e^{-|\mathbf{q}_{\mathbf{m}}|^2\xi + i(\mathbf{q}_{\mathbf{m}}, \mathbf{r})}, \quad (9)$$

wobei  $\mathbf{q}_{\mathbf{m}} = m_1\mathbf{q}_1 + m_2\mathbf{q}_2 + m_3\mathbf{q}_3$  die reziproken Gittervektoren sind. ( $\mathbf{q}_1$  ist definiert durch  $\mathbf{q}_1 = \frac{2\pi[\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]}{(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)}$  und entsprechend  $\mathbf{q}_2$  und  $\mathbf{q}_3$ , wobei  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  die primitiven Translationen des gewöhnlichen Gitters sind.) Bei  $\varphi_1^{\text{II}}$  und  $\varphi_3^{\text{II}}$  benutzen wir  $\xi$  an Stelle von  $\alpha$  als Integrationsvariable, indem wir setzen:

$$\alpha = \frac{1}{2\sqrt{\xi}}; \quad d\alpha = -\frac{d\xi}{4\xi^{3/2}}, \quad (10)$$

bei  $\varphi_2^{\text{II}}$  führen wir die neue Integrationsvariable  $\eta = \sqrt{\xi}$  ein und setzen

$$\alpha = \frac{1}{4\xi} = \frac{1}{4\eta^2}; \quad d\alpha = -\frac{d\eta}{2\xi^{3/2}}. \quad (10')$$

Für  $n=1$  erhalten wir aus (8) und (9) mit (10):

$$\varphi_1^{\text{II}} = \frac{4\pi}{V} \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{\frac{1}{4\delta^2}}^{\frac{1}{4\delta}} \sum_{\mathbf{k}} e_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{m}} e^{-|\mathbf{q}_{\mathbf{m}}|^2\xi + i(\mathbf{q}_{\mathbf{m}}, \mathbf{r}-\mathbf{r}_{\mathbf{k}})} d\xi, \quad (11)$$

sowie ähnliche Gleichungen für  $n=2$  und  $n=3$ . Wir dürfen nun — und das ist der entscheidende Punkt — wegen  $\sum_{\mathbf{k}} e_{\mathbf{k}} = 0$  das zu  $\mathbf{q}_{\mathbf{m}} = 0$  gehörige absolute Glied der Fourierreihe streichen. Nachdem dies geschehen ist, können wir den Grenzübergang  $\delta \rightarrow 0$  vollziehen und die Integration gliedweise ausführen, wobei wir für  $n=1$  erhalten:

$$\varphi_1^{\text{II}} = \frac{4\pi}{V} \sum_{\mathbf{k}} e_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{m}} e^{-\frac{|\mathbf{q}_{\mathbf{m}}|^2}{4\delta^2}} e^{i(\mathbf{q}_{\mathbf{m}}, \mathbf{r}-\mathbf{r}_{\mathbf{k}})}. \quad (11')$$

Der Strich am Summenzeichen in (11') bedeutet, daß das absolute Glied der Fourierreihe fortzulassen ist. Ähnliche Ausdrücke wie (11') ergeben sich für  $\varphi_2^{\text{II}}$  und  $\varphi_3^{\text{II}}$ . Wir fügen zu diesen gemäß (5) die ersten Anteile  $\varphi_n^{\text{I}}$  nach (7a, b, c) hinzu und zerlegen die entstehenden  $\varphi_n$  gemäß

$$\varphi_n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} e_{\mathbf{k}} \psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\mathbf{k}}), \quad (12)$$

in die den einzelnen Teilgittern zugehörigen Anteile. Dabei ergibt sich für die  $\psi_n$  für  $n=1, 2$  und  $3$ :



$$\psi_1(\mathbf{r}) = \sum_l \frac{G(\varepsilon|\mathbf{r}-\mathbf{r}^l|)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}^l|} + \frac{4\pi}{V} \sum_m' \frac{e^{-\frac{|\mathbf{q}_m|^2}{4\varepsilon}}}{|\mathbf{q}_m|^2} e^{i(\mathbf{q}_m, \mathbf{r})} \quad (13a)$$

$$\psi_2(\mathbf{r}) = \sum_l \frac{e^{-\varepsilon|\mathbf{r}-\mathbf{r}^l|^2}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}^l|^2} + \frac{2\pi^2}{V} \sum_m' \frac{G\left(\frac{|\mathbf{q}_m|}{2/\varepsilon}\right)}{|\mathbf{q}_m|} e^{i(\mathbf{q}_m, \mathbf{r})} \quad (13b)$$

$$\psi_3(\mathbf{r}) = \sum_l \frac{D(\varepsilon|\mathbf{r}-\mathbf{r}^l|)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}^l|^3} + \frac{2\pi}{V} \sum_m' L\left(\frac{|\mathbf{q}_m|^2}{4\varepsilon^2}\right) e^{i(\mathbf{q}_m, \mathbf{r})}, \quad (13c)$$

wobei die Abkürzungen benutzt sind:

$$G(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-\xi^2} d\xi, \quad D(x) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi \quad \text{und} \quad L(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-\xi}}{\xi} d\xi.$$

Gleichung (13a) für  $n=1$  ist die bekannte Ewaldsche Formel für das gewöhnliche Gitterpotential.

2. Wir kommen nun zur Berechnung der verallgemeinerten Madelungkonstanten  $\alpha_n$ . Dazu haben wir zunächst das (verallgemeinerte) Potential  $\varphi_n^k(\mathbf{r})$  zu berechnen, das vom gesamten Gitter außer dem  $k'$ -ten Basispunkt an einer Stelle  $\mathbf{r}$  erzeugt wird («Selbstpotential»); für dieses gilt:

$$\varphi_n^{k'}(\mathbf{r}) = e_{k'} \bar{\psi}_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{k'}) + \sum_{(\neq k')} e_k \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k), \quad (14)$$

wobei zur Abkürzung

$$\bar{\psi}_n(\mathbf{r}) = \psi_n(\mathbf{r}) - \frac{1}{r_n} \quad (15)$$

gesetzt ist. Das Selbstpotential (14) am Orte  $\mathbf{r}_{k'}$  des  $k'$ -ten Basispunktes ist:

$$\varphi_n^{k'} \equiv \varphi_n^k(\mathbf{r}_{k'}) = e_{k'} \bar{\psi}_n(0) + \sum_{(\neq k')} e_k \psi_n(\mathbf{r}_{kk'}), \quad (14')$$

wobei  $\mathbf{r}_{kk'} = \mathbf{r}_{k'} - \mathbf{r}_k$  gesetzt ist. Für die auf eine Gitterzelle bezogenen verallgemeinerten Madelungkonstanten ergibt sich damit:

$$\alpha_n \equiv - \sum_{k'} e_{k'} \varphi_n^{k'} = - [\bar{\psi}_n(0) \cdot \sum_k e_k^2 + \sum_k \sum_{(\neq k')} e_k e_{k'} \psi_n(\mathbf{r}_{kk'})]. \quad (16)$$

Bei binären Ionenkristallen der Zusammensetzung  $A^+B^-$  pflegt man die Madelungkonstante nicht auf die Gitterzelle, sondern auf das einzelne Ion zu beziehen und ferner die elektrische Elementarladung als Ladungseinheit und eine geeignete Gitterkonstante, wie etwa den kürzesten Gitterabstand  $r_0$  als Längeneinheit zu benutzen. In diesem Sinne sind die unten angegebenen Zahlenwerte für die  $\alpha_n$  zu verstehen. Zur Auswertung von (16) benötigen wir noch die Formeln für die  $\bar{\psi}_n(0)$ . Für die  $\bar{\psi}_n(\mathbf{r})$  ergibt sich aus (15) und (13a, b, c):

$$\bar{\psi}_1(r) = \sum_l' \frac{G(\varepsilon|r-r_l|)}{|r-r_l|} + \frac{4\pi}{V} \sum_m' \frac{e^{-\frac{|q_m|^2}{4\varepsilon^2}}}{|q_m|} e^{i(q_m, r)} - \frac{1-G(\varepsilon r)}{r} \quad (17a)$$

$$\bar{\psi}_2(r) = \sum_l' \frac{e^{-\varepsilon|r-r_l|}}{|r-r_l|^2} + \frac{2\pi^2}{V} \sum_m' \frac{G\left(\frac{|q_m|}{2\sqrt{\varepsilon}}\right)}{|q_m|} e^{i(q_m, r)} - \frac{1-e^{-\varepsilon r}}{r^2} \quad (17b)$$

$$\bar{\psi}_3(r) = \sum_l' \frac{D(\varepsilon|r-r_l|)}{|r-r_l|^3} + \frac{2\pi}{V} \sum_m' L\left(\frac{|q_m|^2}{4\varepsilon^2}\right) e^{i(q_m, r)} - \frac{1-D(\varepsilon r)}{r^3} \quad (17c)$$

Dabei ist im Gegensatz zu (13) bei der Summation über  $l$  der zu  $l=0$  gehörige Summand wegzulassen, was durch den Strich am Summenzeichen angedeutet ist. Im Grenzfall  $r=0$  ergibt sich aus (17):

$$\bar{\psi}_1(0) = \sum_l' \frac{G(\varepsilon r_l)}{r_l} + \frac{4\pi}{V} \sum_m' \frac{e^{-\frac{|q_m|^2}{4\varepsilon^2}}}{|q_m|} - \frac{2\varepsilon}{\sqrt{\pi}} \quad (18a)$$

$$\bar{\psi}_2(0) = \sum_l' \frac{e^{-\varepsilon r_l^2}}{r_l^2} + \frac{2\pi^2}{V} \sum_m' \frac{G\left(\frac{|q_m|}{2\sqrt{\varepsilon}}\right)}{|q_m|} - \varepsilon \quad (18b)$$

$$\bar{\psi}_3(0) = \sum_l' \frac{D(\varepsilon r_l)}{r_l^2} + \frac{2\pi}{V} \sum_m' L\left(\frac{|q_m|^2}{4\varepsilon^2}\right) - \frac{4\varepsilon^2}{3\sqrt{\pi}} \quad (18c)$$

Bei geeigneter Wahl von  $\varepsilon$  konvergieren sowohl die Summen über das gewöhnliche, wie die über das reziproke Gitter in (13), (17) und (18) sehr rasch. Mit Benutzung von (13) und (18) lassen sich somit die verallgemeinerten Madelungkonstanten nach (16) leicht berechnen. Für Gitter vom *NaCl*- und *CsCl*-Typus haben wir diese Rechnung durchgeführt; in der folgenden Tabelle sind die bekannten Werte der Madelungkonstanten  $\alpha_1$  sowie die von uns berechneten Werte für  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  zusammengestellt, und zwar jeweils bezogen auf den kürzesten Gitterabstand  $r_0$  (*Na-Cl* bzw. *Cs-Cl*) und bezogen auf die Würfelkante  $a_W$  (*Cl-Cl*):

Tabelle der  $\alpha_n$  für Gitter vom *NaCl*- und *CsCl*-Typus.

Gittertyp: Bezogen auf:	<i>NaCl</i>		<i>CsCl</i>	
	$r_0$	$a_W$	$r_0$	$a_W$
$\alpha_1$	1,7476	3,4951	1,7627	2,0354
$\alpha_2$	2,5194	10,0775	2,5676	3,4235
$\alpha_3$	3,2386	25,9090	3,3408	5,1436

Die Verwertung dieser Ergebnisse zur praktischen Berechnung thermischer Konstanten von Ionenkristallen ist für eine spätere Arbeit in Aussicht genommen.

Eingegangen: 10. Mai 1939.

# The Crystal Structure of Hydrated Potassium Chlorostannite.

By H. Brasseur and A. de Rassenfosse, Liège University.

Cox, Shorter and Wardlaw (1) have suggested that the  $SnCl_4$  group is coplanar, but other possibilities exist. For instance, the  $SnCl_4$  group could be tetrahedral or it could be the result of  $SnCl_6$  octahedra sharing edges with each other in some way.

The stereochemistry of this stannous complex is interesting and the actual research was undertaken in order to decide between divergent possibilities.

Hydrated potassium chlorostannite has been described by Rammelsberg (2) as being orthorhombic, the molecule containing one water molecule, thus corresponding to the formula:  $K_2SnCl_4 \cdot H_2O$ . This compound has been studied also by Ch. de Marignac (3). Chemical analysis and goniometric measurements yield the same results as those previously obtained by Rammelsberg. G. M. Richardson (4) arrives to some different conclusions. This author obtains the compound  $K_2SnCl_4 \cdot 2H_2O$  (instead of  $K_2SnCl_4 \cdot H_2O$ ) by mixing in "about equal portions or in excess of potassium chloride  $KCl$  and  $SnCl_4$  in solutions".

The crystals are large, opaque, white, orthorhombic with  $a:b:c = .6852:1:.7586$  similar to that found by Rammelsberg and de Marignac for the compound  $K_2SnCl_4 \cdot H_2O$ .

Carefully dried and analysed, they give results corresponding to a content approximately equal to 2 water molecules. The crystals are perfectly stable in air; they do not lose their water over sulphuric acid, but gradually lose the whole of it at  $100^\circ$  without change. Richardson explains Rammelsberg's results in assuming that his chemical analysis has been made on a sample which does not correspond to the goniometric properties described. He moreover states that  $K_2SnCl_4 \cdot H_2O$  may be obtained from a solution of  $K_2SnCl_4 \cdot 2H_2O$  in hot hydrochloric acid, provided the solution is quickly cooled, in the form of a white crystalline precipitate.

## Preparation and analysis.

Crystals of hydrated potassium chlorostannite were prepared in the classical way by mixing in stoichiometric proportions potassium chloride and stannous chloride in a slightly acidified aqueous solution.

The crystals obtained are generally opaque and have the habit described by several authors: elongation along the  $c$  axis with (100), (110) and (101) predominant. Some of them however, although identical with the former (as has been verified), are slightly transparent thin needles.

The analysis of these crystals, kindly carried out by Mr. Etienne, to whom we should like to express our thanks, gives

	Found	Calculated for $K_2SnCl_4 \cdot H_2O$	Calculated for $K_2SnCl_4 \cdot 2H_2O$
<i>Sn</i>	32.90	33.29	31.68
<i>Cl</i>	39.97	39.77	37.84
<i>K</i>	21.70	21.90	20.87
$H_2O^*)$	5.43	5.04	9.61

In order to verify independently the actual proportion of  $H_2O$  in the compound, crystals were put in an oven, the temperature of which can be raised from 50° C. up to 250° C. The following curve (fig. 1) shows

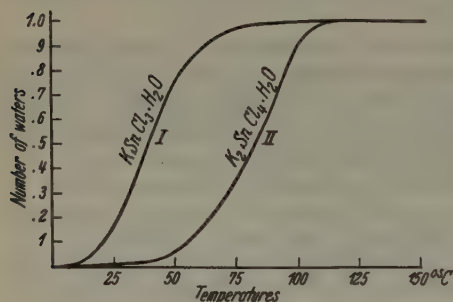


Fig. 1.

the dehydration as a function of the temperature. As may be seen, the dehydration is complete at 125° C. but corresponds to the evaporation of only one water molecule, in accordance with the former result.

It is interesting that three kinds of crystals may be obtained from the slightly acidified solution of 2 *K Cl* and *Sn Cl<sub>2</sub>* according to the circumstances.

The first kind obtained by a not too slow evaporation at ordinary temperature (20° C.) is composed of white opaque orthorhombic crystals of  $K_2SnCl_4 \cdot H_2O$ , a few of them having the form of needles.

As the crystallization proceeds after the removal of the first crystals, transparent needles grow, which have different goniometric properties and a different chemical composition. The analysis and the dehydration leads, for these crystals, to the formula  $KSnCl_3 \cdot H_2O$  (Density = 2.776). Such crystals have not been obtained in the same conditions with a solution of  $NH_4Cl$  and  $SnCl_2$ . The analysis of these crystals kindly carried out by Mr. Etienne yields the following proportion:—

	Observed	Calculated
<i>Sn</i>	42.50	42.1
<i>K</i>	14.16	13.87
<i>Cl</i>	37.12	37.80
	93.78	93.77

\*) By difference.



As last, the solution becomes yellow and regular octahedra crystallize with the composition  $K_2SnCl_6$ . A similar appearance takes place for the ammonium solution.

### X-ray Study.

In order to avoid as much as possible the absorption correction, a thin needleshaped crystal was used and oscillation photographs ( $30^\circ$ ) were taken successively with  $a$ ,  $b$ ,  $c$  as rotation axes.

The dimensions of the unit-cell are:

$$a = 8.21 \text{ \AA}$$

$$b = 12.05 \text{ \AA}$$

$$c = 9.10 \text{ \AA}$$

in very good agreement with Cox, Shorter and Wardlaw's values.

The absence of reflections ( $0kl$ ) when  $k$  is odd and ( $h0l$ ) when  $h + l$  is odd provides strong evidence that the space-group is  $D_{2h}^{16} - Pbnm$ .

The density measured by the pycnometer method is 2,583 in good agreement with the density 2,514 recorded by Groth (5).

Accordingly, the number of molecules in the unit-cell is

$$3,98 \text{ i. e. theoretically } 4.$$

The atoms to be placed in the unit-cell are consequently

$$8 K, 4 Sn, 16 Cl \text{ and } 4 H_2O.$$

### The atomic arrangement.

The consideration of the properties of the space-group shows that the 4  $Sn$  atoms must be put in special positions i. e.

$$a) 000, 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$$

$$b) \frac{1}{2}00, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}0, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$$

$$c) xy\frac{1}{4}, \frac{1}{2}+x\frac{1}{2}-y\frac{3}{4}, \frac{1}{2}-x\frac{1}{2}+y\frac{1}{4}, \bar{y}\bar{x}\frac{3}{4}.$$

The consideration of the observed reflections shows that reflections with  $l$  odd or  $h + k + l$  odd are generally much weaker than reflections with  $l$  even or  $h + k + l$  even. This rules out the  $c$  possibility.

It is supposed that the  $Sn$  atoms occupy the  $a$  positions.

In order to obtain information concerning the positions of the other atoms, a Fourier-Patterson-Harker diagram for  $z = 0$  was prepared, using ( $hkl$ ) reflections up to  $l = 4$ .

Figure 2 represents the diagram obtained. The peaks at 0,0 and  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  have been left out on purpose. The discussion of the positions of the

peaks in relation with the probable positions of the *Cl* atoms yields following coordinates:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
4 <i>Sn</i>	0	0	0	4 <i>Cl</i> <sub>2</sub>	.23	-.06	.75
8 <i>Cl</i> <sub>1</sub>	.14	.26	0	4 <i>K</i> <sub>1</sub>	.42	.19	.25
4 <i>Cl</i> <sub>2</sub>	.23	-.06	.25	4 <i>K</i> <sub>2</sub>	.42	.19	.75

The coordinates are rather accurate and the structure adopted is but a slight distortion of that obtained from the Harker diagram. It

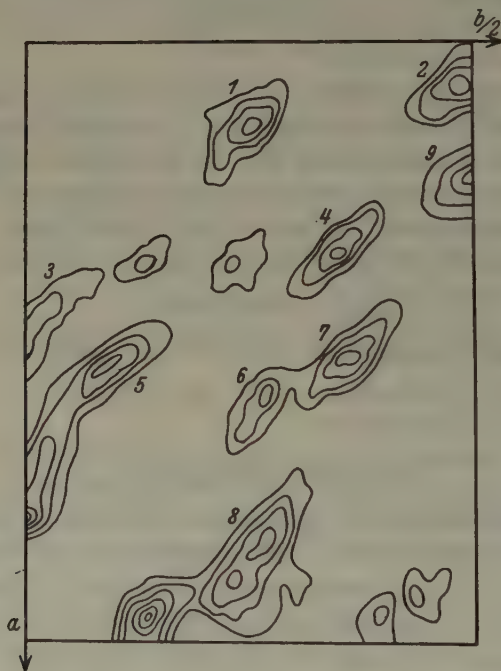


Fig. 2. Peaks due to 1. *Sn* (0) — *Cl* (0); *Sn* ( $\frac{1}{2}$ ) — *Cl* ( $\frac{1}{2}$ ). 2. *Cl* ( $\frac{1}{4}$ ) —  $\frac{1}{4}$ ; *Cl* ( $\frac{3}{4}$ ) — *Cl* ( $\frac{3}{4}$ ). 3. *Cl* (0) — *Cl* (0); *Cl* ( $\frac{1}{2}$ ) — *Cl* ( $\frac{1}{2}$ ) — *Sn* (0) — *H*<sub>2</sub>*O* (0). 4. *K* ( $\frac{1}{4}$ ) — *Cl* ( $\frac{1}{4}$ ); *K* ( $\frac{3}{4}$ ) — *Cl* ( $\frac{3}{4}$ ). 5. *Cl* ( $\frac{1}{4}$ ) — *Cl* ( $\frac{1}{4}$ ); *Cl* ( $\frac{3}{4}$ ) — *Cl* ( $\frac{3}{4}$ ). 6. *Sn* (0) — *Cl* (0); *Sn* ( $\frac{1}{2}$ ) — *Cl* ( $\frac{1}{2}$ ). 7. *Cl* ( $\frac{1}{4}$ ) — *Cl* ( $\frac{1}{4}$ ); *Cl* ( $\frac{3}{4}$ ) — *Cl* ( $\frac{3}{4}$ ). 8. *K* ( $\frac{1}{4}$ ) — *Cl* ( $\frac{1}{4}$ ); *K* ( $\frac{3}{4}$ ) — *Cl* ( $\frac{3}{4}$ ). The splitting of the *K* atoms can be seen from the observations of peaks 4 and 8.

may be noticed that the 4 water molecules, occupying special positions, have to be put in the *b* positions.

Finally, the structure obtained for *K*<sub>2</sub>*SnCl*<sub>4</sub>·*H*<sub>2</sub>*O* corresponds to following coordinates:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
4 <i>Sn</i>	0	0	0	4 <i>K</i> <sub>1</sub>	.34	.20	.25
8 <i>Cl</i> <sub>1</sub>	.12	.25	−0.033	4 <i>K</i> <sub>2</sub>	.40	.127	.75
4 <i>Cl</i> <sub>2</sub>	.21	−.05	.25	4 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	.50	0	0
4 <i>Cl</i> <sub>3</sub>	.21	−.05	.75				

The general agreement between observed and calculated *F*'s is satisfactory. The comparison for a certain number of reflections is shown in table I.

Table I.

<i>h k l</i>	<i>F</i> /4 Calc.	<i>F</i> /4 Obs.	<i>h k l</i>	<i>F</i> /4 Calc.	<i>F</i> /4 Obs.	<i>h k l</i>	<i>F</i> /4 Calc.	<i>F</i> /4 Obs.
200	18	29	220	29	30	510	51	55
400	14	14	240	36	33	530	33	34
600	31	26	260	45	33	550	30	36
800	36	32	280	51	45	570	21	10
020	23	21	210.0	40	33	620	33	30
040	85	42	310	23	34	640	34	10
060	26	28	330	28	14	660	28	40
080	23	10	350	43	36			
010.0	5	10	370	12	17			
110	38	22	390	37	39			
130	60	50	420	87	60			
150	19	17	440	21	27			
170	30	25	460	41	36			
190	28	17						

### Discussion of the Structure.

The structure found for *K*<sub>2</sub>*SnCl*<sub>4</sub>·*H*<sub>2</sub>*O* is shown in figure 3.

Each *Sn* atom is surrounded by six chlorine atoms forming a nearly regular octahedron. *SnCl*<sub>4</sub> octahedra share edges parallel to the (001) plane so that they extend in columns parallel to the *c* axis.

The distances *Sn—Cl* are: *Sn—Cl*<sub>1</sub> = 3.15 Å; *Sn—Cl*<sub>2</sub> = *Sn—Cl*<sub>3</sub> = 2.95 Å. Accordingly, the *Cl—Cl* edge parallel to the (001) plane is somewhat shorter than the others. It is possible to increase slightly this distance but the agreement between observed and calculated intensities becomes worse.

Each *Cl*<sub>1</sub> is surrounded by 1 *Sn* and 4 *K*, the *K—Cl* distances being 3.10, 3.15, 3.20 and 3.30 Å.

Each *Cl*<sub>2</sub> or *Cl*<sub>3</sub> atom is surrounded by 2 *Sn* and 4 *K* with *K—Cl* distances 3.05, 3.10, 3.15, 3.50 Å and 2 *H*<sub>2</sub>*O* with a *Cl—H*<sub>2</sub>*O* distance equal to 3.30 Å.

Each  $K_2$  atom is surrounded by 6  $Cl$  and 2  $H_2O$  (distance  $K-H_2O = 3.20 \text{ \AA}$ ). Another  $Cl$  atom is distant from the  $K$  atom by  $3.55 \text{ \AA}$  and might be considered as being attached to this latter.

Each  $K_1$  atom is surrounded by 6  $Cl$ .

Each  $H_2O$  molecule is surrounded by 4  $Cl$  and 2  $K$  atoms.

Pauling's electrostatic valence rule is satisfactorily verified. According to this structure, the  $SnCl_4$  group is not existing as such in the

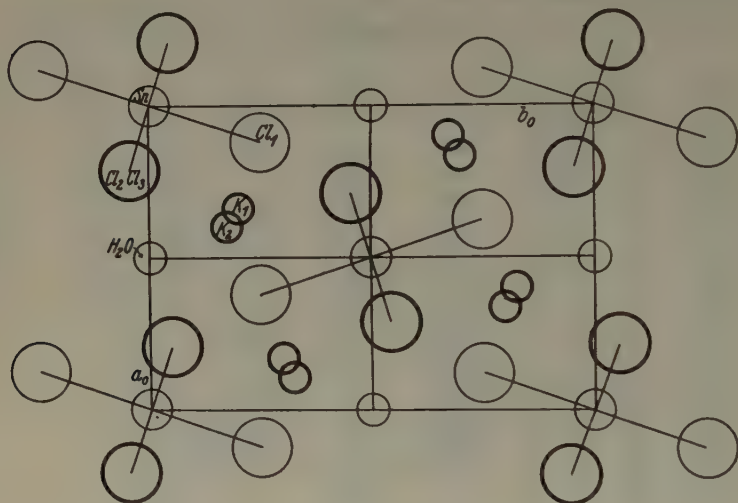


Fig. 3.

compound  $K_2SnCl_4 \cdot H_2O$ . Consequently its configuration is not coplanar as has been suggested some time ago by Cox, Shorter and Wardlaw (1).

The structure is very similar to that found recently by Mac Gillavry, de Wilde and Byvoet (6). In fact, the latter can be looked at as a slight distortion of the structure of hydrated potassium chlorostannite in accordance with Mac Gillavry, de Wilde and Bijvoet's observations.

### Summary.

The structure of the orthorhombic crystal  $K_2SnCl_4 \cdot H_2O$  has been determined. The unit-cell has the dimensions  $a = 8.21 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.05 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.10 \text{ \AA}$  and contains 4 molecules of hydrated potassium chlorostannite (Density 2.582). The space group is  $D_{2h}^{16} - Pbnm$  and the atoms and molecules have positions fixed by following coordinates:—



	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
4Sn	0	0	0	4K <sub>1</sub>	.34	.20	.25
8Cl <sub>1</sub>	.12	.25	−0.033	4K <sub>2</sub>	.40	.175	.75
4Cl <sub>2</sub>	.21	−.05	.25	4H <sub>2</sub> O	.50	0	0
4Cl <sub>3</sub>	.21	−.05	.75				

In conclusion, we should like to express our thanks to Professor L. Pauling who suggested this research, to Mr. Etienne who made the chemical analyses and to the Fonds National de la Recherche Scientifique de Belgique of which one of us (H. B.) is Associé.

#### Literature.

1. E. G. Cox, A. J. Shorter and W. Wardlaw, *Nature* 139 (1937) 71.
2. C. F. Rammelsberg, *Kryst. Chem.* (1855) 208.
3. Ch. de Marignac, *Ann. des Mines* 1857, (5) 12, 16; *Oeuvres* 1, 492.
4. Richardson, *Amer. Chem. J.* 14 (1892) 89.
5. P. Groth, *Chem. Kristallogr.* 1 (1906) 356.
6. C. H. Mac Gillavry, J. H. de Wilde and J. U. Byvoet, *Z. Kristallogr.* 100 (1938) 242.

Received 1. May 1939.

## The Crystal Structure of *TlSe*, Thallous Thallic or Thallosic Selenide.

By J. A. A. Ketelaar, W. H. t'Hart, M. Moerel and D. Polder,  
Leiden (Holland).

An investigation of the structure of the sulphides and selenides of thallium has been made in this laboratory. It was to be expected that these compounds with a very high polarisability of the positive ion might have interesting structures.

In connection with the investigation of the *Tl-S* system, especially of the structure of  $Tl_2S^{1)}$ , the system *Tl-Se* was also investigated. The determination of the crystal structure of the compound *TlSe* forms the first part of this research. This article will further also deal with the composition of the phase diagram of the *Tl-Se* system.

The various samples were prepared by melting the components in sealed tubes in a hydrogen atmosphere of low pressure. After melting at about 400° C. the samples were cooled down very slowly.

The regulus of the composition *TlSe* was split up by a light pressure completely into a few quadratic prisms of a very high metallic lustre.

### The Determination of the Elementary Cell.

From rotation and oscillation diagrams with  $CuK\alpha$  rays of the crystals and from powder diagrams the elementary cell was determined as tetragonal with the following dimensions:

$$\begin{aligned} a &= 8.02 \pm 0.04 \text{ \AA} \\ c &= 7.00 \pm 0.02 \text{ \AA} \\ c/a &= 0.873 \pm 0.004. \end{aligned}$$

With the density of 8.175, as determined pycnometrically with kerosene, the number of molecules of *TlSe* contained in this cell is calculated:

$$z = \frac{a^2 \cdot c \cdot 6.06 \cdot 10^{23} \cdot 283.6}{8.175} = 7.9 \sim 8.$$

The röntgenographic density is calculated as 8.31.

### The Determination of the Structure.

The oscillation diagrams showed the presence of symmetry planes through the fourfold axis, so that the Laue-symmetry is  $D_{4h}$ .

---

1) J. A. A. Ketelaar and E. V. Gorter, *Z. Kristallogr.* **101** (1939) 367.

It was found that only those reflections for which  $h + k + l = 2n$  were present and further that of the reflections  $h0l$  only those with  $h$  and  $l$  even were present. These systematical reflections are characteristic only for<sup>1)</sup>

$$D_{4h}^{18}, C_{4v}^{10} \text{ and } D_{2d}^{10}.$$

$D_{4h}^{18}$ . As one cell contains 8 atoms  $Tl$  and 8 atoms  $Se$ , combinations of two 8-equivalent places will be discussed first.

$$\begin{aligned} D_{4h}^{18}. & (000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}) + \\ 4(a) & 00\frac{1}{4}, 00\frac{3}{4} & 4(b) & 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2} \\ 4(c) & 000, 00\frac{1}{2} & 4(d) & 0\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}00 \\ 8(e) & \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4} \\ 8(h) & x\frac{1}{2} + x0, \bar{x}\frac{1}{2} - x0, \frac{1}{2} + x\bar{x}0, \frac{1}{2} - x\bar{x}0. \end{aligned}$$

The places 8(f) and 8(g) are at once excluded, as they would give an arrangement of 4 atoms on top of each other in the direction of the  $c$ -axis, with an interatomic distance of 1.75 Å, while the diameter of the  $Tl$  atom is 3.4 Å and of a  $Se$  atom 2.4 Å.

From the very small intensity of 110, 330 etc. and the large intensity of 220, 420 etc. the  $Tl$  atoms, which contribute an overwhelming part to the total intensity, will necessarily be arranged in 8(e) or in 8(h) with  $x \cong \frac{1}{4}$ . But for a translation of  $\frac{1}{4}$  in the  $c$ -direction the two possibilities for the thallium are equivalent. The selenium atoms can be either arranged in 8(e) [with  $Tl$  in 8(h)], or in 8(h) with either  $Tl$  on 8(e) or on 8(h). The last possibility is excluded as no value of the parameter can be found, which does not give a very low distance  $Tl-Se$ .

In the combination  $Se: 8(e)$  and  $Tl: 8(h)$  with  $x \cong \frac{1}{4}$  the  $Tl$  and  $Se$  would be on top of each other in the direction of the  $c$  axis, so that the  $Tl-Se$  distance would only be 1.75 Å. For the only combination left,  $Tl$  on 8(e) and  $Se$  on 8(h), all parameter values give interatomic  $Se-Se$  or  $Tl-Se$  distances, so much smaller than those which would be expected that this combination is also excluded. A  $Se-Se$  distance equal to 2.40 Å would correspond to a value of  $x > 0.10$ ; a  $Tl-Se$  distance equal to the sum of the atoms radii ( $1.7 + 1.2 = 2.9$  Å) however would necessitate a value  $x < 0.05$ .

When the parameter  $x$  of the selenium atoms is determined from the intensities of the reflections on the first zone, to which only these atoms contribute, the condition is obtained  $x = 0.16 - 0.19$  which would lead to an absurd value for the  $Tl-Se$  distance, less than 1.0 Å.

1) Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Berlin 1935.

In  $C_{4v}^{10}$  and  $D_{2d}^{10}$  no essentially different possibilities can be found among the 8-equivalent places. So all combinations in which both atoms are arranged on 8 equivalent places are at once excluded as they all lead to absurd small distances and they also do not fit the intensities.

Now we have to investigate all possible combinations using 4 equivalent places. We will discuss the space group  $D_{2d}^{10}$ , as the positions of  $D_{4h}^{18}$  are herein contained for special values of the parameters.

$D_{2d}^{10}$  (000,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ) +

4(a)  $00\frac{1}{4}$ ,  $00\frac{3}{4}$

4(b) 000,  $00\frac{1}{2}$

4(c)  $0\frac{1}{2}\frac{1}{4}$ ,  $0\frac{1}{2}\frac{3}{4}$

4(d)  $0\frac{1}{2}0$ ,  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$

8(e)  $xx\frac{1}{4}$ ,  $\bar{x}\bar{x}\frac{1}{4}$ ,  $x\bar{x}\frac{1}{4}$ ,  $\bar{x}x\frac{3}{4}$

8(f) 00z,  $00\bar{z}$ ,  $00\frac{1}{2}+z$ ,  $00\frac{1}{2}-z$

8(g)  $0\frac{1}{2}z$ ,  $0\frac{1}{2}\bar{z}$ ,  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}+z$ ,  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}-z$

8(h)  $x\frac{1}{2}+x0$ ,  $\bar{x}\frac{1}{2}-x0$

$x\frac{1}{2}-x\frac{1}{2}$ ,  $\bar{x}\frac{1}{2}+x\frac{1}{2}$

As remarked above, from the 8-equivalent positions only 8(e) and 8(h) are possible, the others being excluded by lack of space. As 8(e) and 8(h) differ only by a translation of the origin over  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  which transforms also each of the 4-equivalent positions into one of the others, we can restrict our research to the combinations of 8(h) with pairs of 4-equivalent places. From the six pairs to be formed from the positions 4(a—d) the combinations 4(a) + 4(b) and 4(c) + 4(d) are forthwith excluded as they would also give 4 atoms on top of each other in the direction of the *c*-axis.

The question arises whether the thallium atoms should occupy the 8-equivalent places with a parameter and the selenium atoms the parameter free 4-equivalent positions, or if just the reverse division would be correct. We have already pointed out that with *Tl* on the 8(h) place the value of the parameter *x* can only be very close to  $x = 0.25$ . They would contribute practically nothing to the intensity of reflections with *l* = odd, especially not to those with small indices *h*, *k*. The 4-equivalent places do not contribute to reflections with *l* = odd. So on the other hand with *Tl* on these positions and *Se* on 8(h) the reflections with *l* = odd are entirely due to the selenium atoms, which have a very much smaller reflecting power than thallium. Now the zones *l* = odd are actually very weak compared with those for *l* = even, but reflections with small values of *h*, *k* are present, as well as those with higher indices. This proves that the low intensity of these zones is not due to a small deviation of the thallium parameter from the rational value  $x = 0.25$  but to the constant difference in reflecting power of thallium and selenium.



From this argument we draw the conclusion that the thallium atoms occupy two parameter free 4-equivalent positions and that the selenium atoms occupy the 8-equivalent places 8(h).

Now we have still the question as to which of the combinations of two 4-equivalent positions is occupied by the thallium atoms. With the combinations  $4(a) + 4(d)$  and  $4(b) + 4(c)$  we would expect the reflections  $ii2$  ( $i = \text{odd numbers}$ ) to be strong and  $pp2$  ( $p = \text{even numbers}$ ) to be weak, whereas on the 0th zone just  $ii0$  would be very weak but  $pp0$  strong. The latter regularity is observed, but the sequence of intensity on the 2nd zone is just the reverse. So the combinations  $4(a) + 4(d)$  and  $4(b) + 4(c)$  are excluded. For the thallium atoms in the combinations  $4(a) + 4(c)$  and  $4(b) + 4(d)$  the absolute value of the structure factors for the 2nd zone are the same and equal to that of the 0th zone giving low intensities to be expected for both  $ii0$  and  $ii2$  just as observed.

In comparing the intensities of the reflections  $hk0$  and  $hk2$  we found the contribution of the selenium atoms to the structure factor for both to be the same in size and sign. The contribution of the thallium atoms, however, are the same for both reflections with the combination  $4(b) + 4(d)$ , but with different signs in the case of the combination  $4(a) + 4(c)$ ; thus differences are only to be expected in the latter case.

Now we found, for example, that 600 is m. st., 602 w., and 800 w., 802 m. st.

These differences can only be explained by giving the thallium atoms the positions  $4(a)$  and  $4(c)$ . So we have found the following structure for thallium selenide ( $TlSe$ ):

$$\begin{aligned} D_{2d}^{10} (D_{4h}^{18}) \quad Tl: & 4(a) \quad 00\frac{1}{4}, \quad 00\frac{3}{4} + (000, \quad \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}) \\ & \quad \quad \quad 4(c) \quad 0\frac{1}{2}\frac{1}{4}, \quad 0\frac{1}{2}\frac{3}{4} + (000, \quad \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}). \\ Se: & 8(h) \quad x\frac{1}{2} + x0; \quad \bar{x}\frac{1}{2} - x0; \quad x\frac{1}{2} - x\frac{1}{2}; \quad \bar{x}\frac{1}{2} + x\frac{1}{2} \\ & \quad \quad \quad + (000, \quad \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}). \end{aligned}$$

This structure can also just as well be described in  $D_{4h}^{18}$  with  $Tl$  on  $4(a) + 4(b)$  and  $Se$  on  $8(h)$ . In the hemimorphic space group  $C_{4v}^{10}$  the same structure is possible, only with two more parameters in the direction of the  $c$ -axis (a third one can be arbitrarily set equal to zero). No indications were found, however, indicating such a hemimorphic deviation.

For the determination of the parameter  $x$  of the selenium atoms we shall use the reflections with  $l$  odd, due only to these atoms and those other reflections for which there is a large difference between  $(S_{Tl} + S_{Se})^2$  and  $(-S_{Tl} + S_{Se})^2$ . The structure factor is:

$$\begin{aligned} l \text{ even: } S_{Se} &= 8(-1)^k \cos 2\pi h x \cos 2\pi k x S_{Tl} = 4\{1 + (-1)^k\}(-1)^{\frac{l}{2}}, \\ l \text{ odd: } S_{Se} &= -8(-1)^k \sin 2\pi h x \sin 2\pi k x S_{Tl} = 0. \end{aligned}$$

Table I. Rotation diagram of *TlSe* (cylindrical crystal) [001] *CuK $\alpha$* 

0 <sup>th</sup> Zone					2 <sup>nd</sup> Zone				
10 <sup>3</sup> sin <sup>2</sup> $\theta$		<i>hkl</i>	Intensity		10 <sup>3</sup> sin <sup>2</sup> $\theta$		<i>hkl</i>	Intensity	
obs.	calc.		calc.	obs.	obs.	calc.		calc.	obs.
—	48	440	1	—	—	66	412	4	—
38	37	200	149	m w	83	85	202	770	v st
73	74	220	342	st	122	122	222	328	st
91	92	340	43	v v w <sup>+</sup>	140	140	342	18	v w
148	147	400	193	m	195	195	402	331	st
165	166	330	25	v w	212	214	332	30	w
183	184	420	460	v st <sup>+</sup>	229	232	422	482	v st
237	239	540	6	v v w	—	287	542	6	—
293	294	440	217	m <sup>+</sup>	340	342	442	148	m
342	343	530	23	v w	364	364	532	33	w
331	331	600	264	m st	378	379	602	81	w <sup>+</sup>
366	366	620	202	m	415	414	622	415	v st
458	460	740, 550	0+6	v v w	—	508	742, 552	0+6	—
476	478	640	208	m	525	526	642	292	st
—	530	730	0	—	—	580	732	0	—
588	589	800	49	w	637	637	802	214	m st
626	626	820	288	m st	675	674	822	189	m
663	663	660	180	m	707	711	662	74	m w
—	682	750	0	—	—	730	752	0	—
736	737	840	270	m st <sup>-</sup>	786	785	842	302	st
—	754	940	5	—	802	802	942	45	v w
828	828	930	26	w	876	876	932	320	w
—	902	770	0	—					
924	924	860, 4000	242 + 273	m st					
964	958	4020	790	m st					

1<sup>st</sup> Zone

10 <sup>3</sup> sin <sup>2</sup> $\theta$		<i>hkl</i>	Intensity		10 <sup>3</sup> sin <sup>2</sup> $\theta$		<i>hkl</i>	Intensity	
obs.	calc.		calc.	obs.	obs.	calc.		calc.	obs.
—	24	404	0	—	—	463	704	0	—
58	58	244	45	m w	500	499	724	24	w
—	95	304	0	—	—	573	651	2	—
134	134	324	2	—	609	640	741, 841	27+4	w <sup>+</sup>
168	168	444	54	m w <sup>+</sup>	—	684	834	4	—
243	242	434, 504	3+0	—	—	757	904	0	—
278	279	524	40	v w	796	795	924, 764	9+7	v w
350	352	644	6	v v w	—	830	854	3	—
387	389	544	12	v w <sup>+</sup>	905	905	944	20	w
—	426	634	4	—	939	942	1044	53	m w

It follows from 600 m. st., 602 w. and 800 w. 802 m. st. that the values of  $x$  are restricted to the region 0.17—0.19. A calculation of the intensities for different values of the parameter gives as the value for which the best accordance between calculated and observed intensities is obtained:  $x = 0.179 \pm 0.003$ .

We have calculated the intensities using the formula

$$I \sim \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin \theta \cos \theta} \cdot \gamma \cdot S^2 \cdot A \cdot e^{-\beta \sin^2 \theta}$$

( $\gamma$  = plane multiplicity;  $A$  = absorption factor, for which the values given by Rusterholz<sup>1)</sup> were used).

In calculating the structure factor  $S$  the reflecting power of thallium and selenium was taken from the values given in the »Internationale Tabellen«<sup>2)</sup>.

The unknown temperature factor  $\beta$  was given such a value that the increase in the calculated intensities for higher value of  $\sin^2 \theta$  is about counterbalanced; a value of  $\beta = 2.2$  was used.

Table I contains the observed and calculated intensities for the rotation diagram round the  $c$ -axis. A very good agreement is obtained between observed and calculated intensities, especially for reflections of not too much different values of  $\sin^2 \theta$ , thus showing that the proposed structure for thallium selenide is correct.

The observed intensities were taken from diagrams of a crystal which had been given, by grinding, the form of a cylinder. Without this precaution the reflections arising from external faces ( $h\bar{h}0$ ) were much too strong in relation to the reflections  $h00$ , for example, due to the different influence of absorption.

### Discussion of the Structure and the Constitution of $TlSe$ .

The projection of the structure found for  $TlSe$  is pictured in fig. 1. The difference in environment of both sets of thallium atoms is very marked. Those on 4(b) on the middle of the sides are each surrounded by four selenium atoms forming a deformed tetrahedron, at a distance of 2.68 Å. Four other selenium atoms are situated at a much larger distance of 4.04 Å. The thallium atoms on 4(a) on the corners, on the other hand, are surrounded by eight selenium atoms at 3.42 Å.

The selenium tetrahedrons form strings parallel to the  $c$ -axis by

1) Rusterholz, Z. Physik 63 (1930) 4.

2) loc. cit.

sharing edges. The tetrahedron measures along the shared edges: 4.06 Å; the other edges are 4.52 Å in length. Every selenium atom has one neighbouring selenium atom at 4.06 Å and four at 4.52 Å within the same string, whereas the shortest distances to selenium atoms from other strings are 3.84 Å (2) and 4.17 Å (4). The Se-Se distances are all considerable larger than expected for selenium atoms in contact with each other

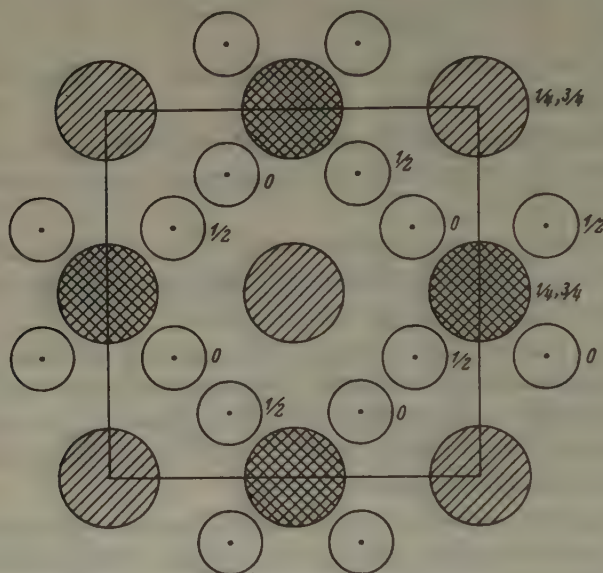


Fig. 1. Projection of the crystal structure of  $TlSe$  on the basal plane. The figures indicate the height above this plane. (//) Thallium on 4(a) (thallous); (⊗) Thallium on 4(b) (thallic); ○ Selenium.

(pure selenium; 2.32 Å within one spiral and 3.46 Å between atoms of different spirals).

The shortest distance between thallium atoms, 3.50 Å, is found in the direction of the  $c$ -axis for both kinds. The next larger distance is 4.04 Å (4).

This structure, with two widely different sets of atoms of the same element, lends support to the old idea of the existence of a thallos thallic or thallosic selenide, to be formulated as  $Tl^I$  ( $Tl^{III}Se_2$ ) ( $Tl_2Se \cdot Tl_2Se_3$ ). As to the constitution of this compound, we have to compare the interatomic distances given above with those calculated from either atomic or ionic radii<sup>1</sup>).

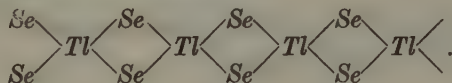
1) "Internationale Tabellen", loc. cit.



The interatomic *Tl-Se* distance within the tetrahedra of 2.68 Å has to be compared with the ionic and atomic values calculated for a coordination number of 4. For the former case we calculate from Goldschmidt's values for coordination number 6 for  $Tl^{3+}$  and  $Se^{2-}$  ( $1.05 + 1.91$ )  $- 6\% = 2.81$  Å. We have to estimate the tetrahedral atomic radius for thallium from the radius of 1.66 Å given by Goldschmidt for 8-coordination and the change observed in other cases like those of *In*, *Sn* and *Pb* (Pauling and Huggins) on the decrease of the coordination number from 8 to 4. We thus obtain for the *TlSe* distance in the atomic case  $1.54 + 1.14 = 2.68$  Å. From comparison with the experimental value of 2.68 Å we draw the conclusion that the *Tl-Se* bond in the tetrahedra is predominantly atomic in nature.

However, if we compare the observed distance of 3.42 Å between the eight co-ordinated thallous atom and the selenium atoms with the value for the ionic case 3.47 Å (Goldschmidt's values for  $Tl^+$  and  $Se^{2-}$  corrected for co-ordination number eight) and with the value for the atomic case  $1.66 + 1.22 = 2.88$  Å we conclude that here the bond is ionic.

Thus we can write for this compound the formula  $Tl^+(TlSe_2)^-$ , with the  $(TlSe_2)^-$  group formulated as:



The bond angle at the *Se* atom is 82°; the angles *Se-Tl-Se* have the values 115° (4) and 98° (2), (for the pairs of selenium atoms of a shared edge). The deviations of these values from 90° and 109° 28' are relatively small.

### Preliminary Investigation of the binary System *Tl-Se*.

A preliminary investigation of the system *Tl-Se* brought to light the existence of only two intermediate phases,  $Tl_2Se$  and *TlSe*. This result is not consistent with the thermal diagram as given by Murikami<sup>1)</sup>, who found besides these two compounds a third peritectic one:  $Tl_2Se_3$ . Neither at this special composition nor at those with more selenium could we detect the presence of any compound other than *TlSe*. Our results are thus in agreement with much older investigations, especially with those of Carstanjen<sup>2)</sup>. A recent investigation of Baroni<sup>3)</sup> by means

1) T. Murikami, quoted by M. Hansen, *Aufbau der Zweistofflegierungen*. Berlin 1936.

2) E. Carstanjen, *J. prakt. Chem.* **102** (1867) 79.

3) A. Baroni, *Atti Accad. Lincei* **25** (1937) 621.

of powder X-ray diagrams supports our results concerning the number of intermediate compounds. He, however, gives for the other compound present, besides  $Tl_2Se$ , the formula  $Tl_2Se_3$ , contrary to our view that it is  $TlSe$ . However, the data given by Baroni for the powder diagram of this compound correspond to those of  $TlSe$  as prepared and investigated by us<sup>4</sup>). There seems to be no doubt that the correct composition should really be  $TlSe$ . This is also much more probable in view of the thermal diagram, where the composition  $TlSe$  corresponds to a marked maximum, whereas the peritectic point which was thought to correspond to the compound  $Tl_2Se_3$  is indicated by only very few points, representing thermal retardations.

It is interesting to note that the precipitate formed by leading  $H_2Se$  into a solution of thallos carbonate is not thallos selenide  $Tl_2Se$ , but for the main part  $TlSe$ , thallos thallic or thallosic selenide.

A more detailed investigation on this system and also of the structure of the compound  $Tl_2Se$  is being carried out.

### Summary.

The crystal structure of  $TlSe$  has been investigated. The dimensions of the tetragonal elementary cell are:

$$\begin{aligned} a &= 8.02 \pm 0.04 \text{ \AA} \\ c &= 7.00 \pm 0.02 \text{ \AA} \\ c/a &= 0.873 \quad Z = 8 \quad d_{r0} = 8.31. \end{aligned}$$

Space group:  $D_{4h}^{18}$  (000,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ) +

Thallium: 4(a)  $00\frac{1}{2}$ ,  $00\frac{3}{2}$

4(b)  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$

Selenium: 8(h)  $x\frac{1}{2} + x0$ ,  $\bar{x}\frac{1}{2} - x0$ ,  $\frac{1}{2} + x\bar{x}0$ ,  $\frac{1}{2} - x\bar{x}0$ .

with  $x = 0.179 \pm 0.003$ .

The structure found, indicates that  $TlSe$  has to be considered as thallos thallic or thallosic selenide  $Tl^I$  ( $Tl^{III}Se_2$ ), with infinite strings parallel to the  $c$ -axis of tetrahedra sharing edges formed by selenium atoms round the thallium atoms on 4(b). The thallium atoms on 4(a) are surrounded by eight selenium atoms. As follows from a discussion of the  $TlSe$

---

4) Baroni states that the diagram of the composition  $TlSe$  did show the presence of two phases. This may very possibly be due to a small excess of thallium in his preparation.

distances observed, the  $TlSe$  bonds forming the tetrahedra are atomic, whereas the  $TlSe$  bonds formed by the thallous atoms 4(a) are ionic.

A preliminary investigation of the  $Tl-Se$  system shows that  $Tl_2Se$  and  $TlSe$  are the only intermediate phases, no indication of a compound  $Tl_2Se_3$  was found.

Leiden, April 1939, Laboratory for Inorganic and Physical Chemistry  
of the University.

Received: May 8, 1939.

---

## The Crystal Structure of $SrBr_2$ .

By M. A. Kamermans, Haarlem (Holland).

This compound belongs to the  $AB_2$  group, some specimens of which have been studied more closely in this Laboratory. The radius ratio ( $Sr:Br = 1.27:1.96$ ) is such that the substance occupies exactly the bordering field of the  $CaF_2$ ,  $PbBr_2$ ,  $TiO_2$ ,  $CdCl_2$  and  $CdJ_2$  types<sup>1</sup>. Three modifications of  $SrBr_2$  have indeed been found; one of them, showing a close resemblance to the  $PbBr_2$  structure type<sup>2</sup>), will be described here. We expect to continue the study of the other modifications.

**Preparation.** Dried  $SrBr_2$ , dissolved in absolute alcohol, gives on evaporation at higher temperature needle shaped crystals (under  $40.5^\circ$  an alcoholate is formed). The evaporation was carried out by means of a very slow current of dry air. The vessel was heated only at the bottom on a waterbath to prevent creeping of the substance along the walls. Timely inserting of crystallisation-nuclei favours the formation of a few bigger crystals. After decanting the solution, hot paraffin oil was added which was heated till all the alcohol had evaporated. This brings the sample in a maintainable state. The crystals show several cleavages in the direction of the needle and oblique to it; this, together with their tendency to hydrate formation makes them difficult to handle.

**Unit cell and Space group.** Rotation diagrams about the needle axis were made. These show a second layer line equal to the equator (Fig. 1), which implies two mirror planes containing all atoms. The cumbersome rotating about other axes can therefore be avoided.

The diagrams show a rhombic cell of the dimensions:

$$a = 9.20 \text{ \AA}; \quad b = 11.42 \text{ \AA}; \quad c = 4.3 \text{ \AA} \text{ (needle direction).}$$

With four molecules in the cell, the calculated density is 3.65; the pycnometric value was about 3.8.

Halvings:  $h0l$  is absent for  $h+l$  odd,

$0kl$  is absent for  $k$  odd.

Hence, the space group is  $Pbnm - D_{2h}^{16}$ .

1) A scheme of the structure types  $AB_2$  as a function of the radius ratio and the polarisability of the anion was given by W. Nieuwenkamp, Diss. Utrecht, 1932.

2) W. Nieuwenkamp and J. M. Bijvoet, Z. Kristallogr. 84 (1932) 49.



Since all atoms lie in the mirror planes, they must occupy three fourfold positions

$$4c. \quad xy\frac{1}{4}; \quad \bar{x}\bar{y}\frac{3}{4}; \quad \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{3}{4}; \quad \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{4}.$$

Hence, six parameters are to be determined.

Determination of the structure. Apart from the sign, the structure factor reduces to:

$$\begin{aligned} \sum_1^4 \cos hx_i \cos ky_i & \quad \text{for } h+k \text{ even and } l \text{ even,} \\ \sum \sin hx_i \sin ky_i & \quad \text{,, } h+k \text{ odd } \text{,, } l \text{ odd,} \\ \sum \cos hx_i \sin ky_i & \quad \text{,, } h+k \text{ even } \text{,, } l \text{ odd,} \\ \sum \sin hx_i \cos ky_i & \quad \text{,, } h+k \text{ odd } \text{,, } l \text{ even.} \end{aligned}$$

The observed intensities of reflections  $h0l$  are:

200 —	101 vw
400 vs	301 mw
600 —	501 —
800 s	701 ms.

The intensities  $h00$  show that in all three positions  $x = \pm \frac{1}{8}$  must be very nearly realized (of course,  $x = \pm \frac{3}{8}$  gives also agreement; however, with arbitrary  $y$ , a variation of  $x$  from  $-\frac{1}{4}$  to  $+\frac{1}{4}$  covers the whole range of configurations). The increasing alternation in intensity of  $h01$  requires a decrease from  $\frac{1}{8}$  or  $\frac{7}{8}$ .

Because of 600 absent, the case, where the three  $x$  parameters are either all in the first quadrant and smaller than  $\frac{1}{8}$ , or all in the fourth and smaller than  $\frac{7}{8}$ , rules out: The assignment being arbitrary, we choose  $x_1$  and  $x_3 \frac{1}{8}$ ;  $x_2 \frac{7}{8}$ .

By trial the best agreement was obtained with the following values:

$$x_1 = 42^\circ \pm 3^\circ, \quad x_2 = -56^\circ \pm 3^\circ, \quad x_3 = 38^\circ \pm 3^\circ.$$

The  $y$ 's are found in the following way: Comparing  $0k0$  with  $1k1$  (for  $k$  even),  $1k0$  with  $0k1$  ( $k$  even) and  $2k0$  with  $1k1$  ( $k$  odd) it is seen that the differences between corresponding reflexions are mainly due to the reversed sign of the second term. These data give the result that  $y_2$  must be  $221^\circ \pm 3^\circ$ .

From the same reflection intensities the other two  $y$ 's are found to be  $37^\circ \pm 3^\circ$  and  $-70^\circ \pm 3^\circ$ . These can not be assigned as yet to a particular  $x$ , since  $x_1$  and  $x_2$  are too similar. Checking on all reflections gives as the best values (Table I)

$$x_1 = 43^\circ$$

$$x_2 = -57^\circ$$

$$x_3 = 39^\circ$$

$$y_1 = 37^\circ$$

$$y_2 = 221^\circ$$

$$y_3 = -68^\circ.$$

It is not possible from the Röntgendata to assign one of the positions to the  $Sr$ , the scattering functions for  $Sr^+$  and  $Br^-$  being nearly the same. From spatial considerations and coordination it follows, however, that the parameters  $x_3$  and  $y_3$  belong to  $Sr$ .

A reproduction of one of the diagrams with the calculated intensities will be found in Fig. 1.

Table I. Rotation diagram of  $SrBr_2$  round [001]. The falling off of the scattering power has not been taken into account.

Zero layer line					First layer line				
In- dices	Calc. $10^3 \sin^2 \theta$	Obs. $10^3 \sin^2 \theta$	Calc. $vS^2$	$vS^2$ exp.	In- dices	Calc. $10^3 \sin^2 \theta$	Obs. $10^3 \sin^2 \theta$	Calc. $vS^2$	Obs. I.
2.3.0	68.5	68	42	18	3.0.1	63	63	12	w
0.4.0	72.5	73	15	11	3.1.1	67.5	64	5	vw
1.4.0	79.5	81	5	5	2.3.1	68.5	68	28	s
4.0.0	112	112.5	34	17	0.4.1	72.5	72	18	m
4.1.0	116.5	119	6		3.2.1	81	82	2	vw
3.4.0	135.5	132	17	6	4.2.1	130	129	10	w
3.5.0	176	178	4	2	2.5.1	141	140	8	w
5.1.0	179.5		13	3	0.6.1	163	163	28	m
4.4.0	184.5	184	21	9	3.5.1	176	173	3	vw
5.2.0	193	194	3	1	4.4.1	184.5	184	28	ms
5.3.0	215	216	16	4	5.3.1	215.5	210	18	m
4.5.0	225		2	1	4.5.1	225	223	8	16 mw
3.6.0	226	226	12	4	1.7.1	228.5	228	8	
1.7.0	228		8	2.5	5.4.1	247.5	245	2	3 vw
2.7.0	249.5	250	70	24	2.7.1	249.5		1	
6.3.0	292	291	21	5	6.1.1	256	254	16	mw
2.8.0	317.5		2	3	6.2.1	269.5	266	13	53 s
6.4.0	324	324	5		4.6.1	275	274	40	
2.9.0	394.5	399.5	3	2	0.8.1	289.5	288	9	33 ms
5.7.0	396.5		2		6.3.1	292	292	15	
6.6.0	414.5		4	4	1.8.1	296	296	9	mw
7.4.0	415	413	28		7.0.1	342.5	341	30	
8.0.0	447.5	443	11	1	2.9.1	394.5	394	23	65 vs
8.1.0	452	450	14	1.5	5.7.1	396.5	396	27	
0.10.0	452.5		29	4	6.6.1	401.5	401	15	w
6.7.0	473	472	36	6	7.4.1	415	413	16	
7.6.0	505.5	504	35	4	0.10.1	452.5	453	12	w
					1.10.1	459.5		4	21 ...
					5.8.1	464.5	464	5	w

Comparison of  $SrBr_2$  with  $PbBr_2$  (see Fig. 2). Both substances crystallize in the same space group with the same sets of fourfold positions. Two of the axes (fixed by analogous symmetry elements) show some resemblance; the third is quite different:

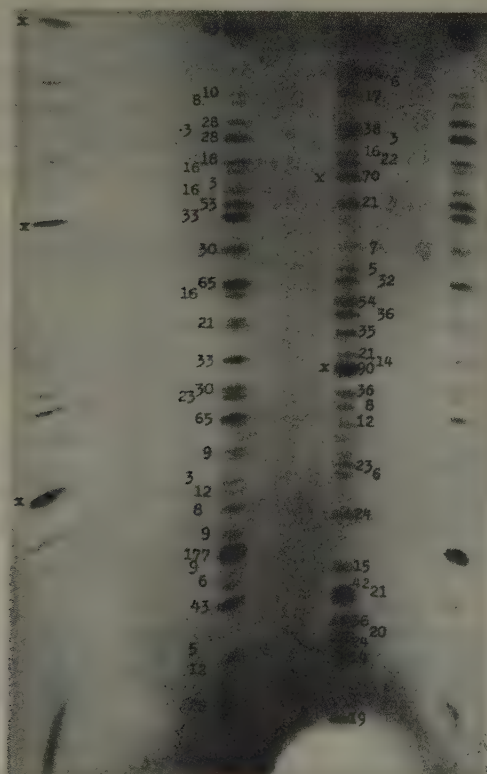


Fig. 1. Rotation diagram of  $SrBr_2$  about  $[001]$ . Corresponding reflections of second layer line and zero layer line are denoted by  $x$ . (The reproduction necessitated an over exposure of some parts of the photograph.)

	$PbBr_2$	$SrBr_2$	
$a$	$9.48_5$	9.20	perpendicular to glide plane $b$
$b$	8.02	11.42	„ „ „ „ „ „
$c$	$4.71_5$	4.3	„ „ mirror plane.

The eight bromine atoms are in two fourfold positions  $Br_1$  and  $Br_2$ . Both groups are very similar in their behaviour in the two structures.

$Br_1$  has a rather regular tetrahedral surrounding of  $Pb$  or  $Sr$ ,  $Br_2$  is coordinated very irregularly by five positive ions: three at a short distance on one side, and two further away on the other side. The cation is coordinated by  $7 + 2$  ions; three in the same mirror plane as  $Sr$  and three each in a plane above and below this one (Fig. 2), two of the latter being squeezed out of the shell. In  $PbBr_2$  the larger distance to the central atom is  $4.1 \text{ \AA}$ , in  $SrBr_2$  it is  $5.3 \text{ \AA}$  (the Goldschmidt radii give  $3.28 \text{ \AA}$  for  $Pb-Br$  and  $3.23$  for  $Sr-Br$ ).

Besides this difference in deviation from a regular nine coordination, the repelled  $Br_2$  atoms are not

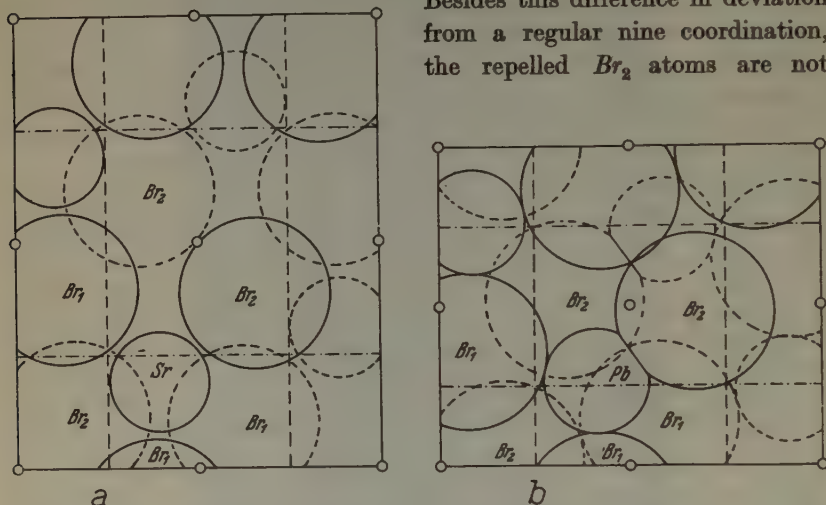


Fig. 2. a) Projection of the  $SrBr_2$  structure on the (001) plane. To get a better insight into the structure, the origin of the fig. has been shifted over  $\frac{1}{2} a$  with respect to the origin used in the text. b)  $PbBr_2$  in corresponding position.

equivalent in both cases: In  $PbBr_2$  they are flanked by two  $Br_1$  atoms, in  $SrBr_2$  by a  $Br_1$  and a  $Br_2$ . The situation may be elucidated in the following way: Starting from a regular nine coordination of trigonal symmetry, the whole structure may be built up by adding the two glide planes parallel, resp. perpendicular to the line connecting the central atom to one of the three  $Br$  atoms in the same  $00l$  plane. The three possibilities lead to the same structure, only rotated over  $120^\circ$ . When the coordination is no more threefold in its symmetry the glide planes may be added in such a way, that two different structures result: The one with the plane  $b$  in the direction of the repelled atoms gives  $SrBr_2$ , the other, with this plane inclined at an angle of approximately  $120^\circ$  to this direction, gives  $PbBr_2$ .



It may be left to the reader to venture an explanation for the difference in crystal structure from the smaller polarizability of the slightly smaller radius of the  $Sr$  ion. The latter might explain the larger deviation from a regular nine coordination. On the other hand, the atomic properties of the cation might influence the repetition of this motif (i. e.  $Br_2$  is more strongly polarized in the  $SrBr_2$  structure, while the polarization of the cation is perhaps stronger in  $PbBr_2$ ).

I am indebted to Dr. J. M. Bijvoet and Miss Dr. C. H. MacGillavry for the valuable support during the investigation. Mr. Kreuger the amanuensis helped me with great skill to obtain diagrams of the unpleasantly small and unstable samples.

Amsterdam, May 1939 Laboratorium voor Kristallografie der  
Universiteit.

Received: May 20, 1939.

---

# The Magnetic Anisotropy of $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

By A. Mookherji and Maung Than Tin, Rangoon.

## 1. Crystal structure and Magnetic properties of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

In some recent papers Professor K. S. Krishnan and one of us<sup>1)</sup> described some magnetic studies on single crystals of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and discussed the results in relation to the structure of the crystal. The crystal is triclinic and from the X-ray analysis of its structure by Beevers and Lipson<sup>2)</sup> it was found that each  $\text{Cu}^{2+}$  ion in the crystal is at the centre of an octahedron of six negatively charged oxygen atoms. Four of them are contributed by four water molecules and they form a square with the  $\text{Cu}^{2+}$  ion at the centre. The other two belonging to  $\text{SO}_4$  groups are located centrally above and below the square but at a distance appreciably greater than the distance of any of the other four oxygens from  $\text{Cu}^{2+}$ .

The electric field acting on the  $\text{Cu}^{2+}$  ion due to this distribution of negative charges around it will evidently have tetragonal symmetry, with the line joining the two sulphate oxygens, as tetragonal axis; and the field along this direction will be weaker than along the other two principal axes.

Now there are two such  $\text{Cu}^{2+}$  ions in the unit cell of the crystal and the tetragonal axes of the electric fields associated with the two—we shall call these axes  $Z_I$  and  $Z_{II}$  respectively—are found to be inclined to each other at an angle of  $98^\circ$ . If as is postulated in Van Vleck's theory the paramagnetic anisotropy of a crystal is ultimately due to the asymmetry of crystalline electric fields acting on the paramagnetic ions, we naturally expect in  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

1. the interior and exterior bisectors of the angle between  $Z_I$  and  $Z_{II}$  and the normal to the plane containing  $Z_I$  and  $Z_{II}$  to be the three principal magnetic axes of the crystal,

2. the susceptibility along the last direction to be a minimum for the crystal, that along the first a minimum, and the intermediate susceptibility namely that along the second direction to be close to the maximum.

---

1) K. S. Krishnan and A. Mookherji, *Physic. Rev.* **50** (1936) 860.

2) *Proc. Roy. Soc. London* **146** (1934) 570.

All these results are verified experimentally, and this verification is a strong experimental support for the general ideas underlying VanVlecks theory.

## 2. Copper Selenate Pentahydrate.

Copper selenate also crystallizes with 5 mols of water and is isomorphous with the hydrated sulphate. That the atomic positions in the lattices of the two crystals should be very similar is clear from the X-ray rotation photographs of Beevers and Lipson<sup>1)</sup> and indeed this similarity, and in particular the natural corollary that the difference in intensities of reflection from the corresponding planes in the two crystals should be essentially due to the difference in scattering powers of  $S$  and  $Se$ , is utilized by Beevers and Lipson to obtain some of the preliminary results in the structural analysis. It will therefore be of interest to study the magnetic properties of the selenate and compare with those of the sulphate.

## 3. Measurement of Magnetic Anisotropy.

The crystal of  $CuSeO_4 \cdot 5H_2O$  is triclinic and has axial ratios<sup>2)</sup>

$$a : b : c = 0.5675 : 1 : 0.5554$$

$$\alpha = 81^\circ 58', \quad \beta = 106^\circ 34', \quad \gamma = 103^\circ 11'$$

as compared with the ratios

$$a : b : c = 0.572 : 1 : 0.558$$

$$\alpha = 82^\circ 16', \quad \beta = 107^\circ 26', \quad \gamma = 102^\circ 40'$$

for the sulphate.

The method adopted for the measurement of the magnetic anisotropy is the same as that used for the sulphate. By suspending the crystal in the centre of a uniform horizontal magnetic field at the end of a calibrated quartz fibre, with different known directions in the crystal vertical, we determine for each suspension (1) the direction in the crystal which tends to set along the field, i. e. the direction of maximum susceptibility in the horizontal plane (2) the anisotropy in the horizontal plane or the difference between the maximum and minimum susceptibilities in this plane. The results of these measurements are given in table I and they refer to one gram molecule of  $CuSeO_4 \cdot 5H_2O$  and to a temperature

1) Proc. Roy. Soc. London **146** (1934) 570.

2) P. Groth, *Chemische Kristallographie*, 2 (1908) Leipzig; see also Tutton, *Crystallogr. and pract. Crystal measurement* I, p. 297.

of 28° C to which all the measurements have been reduced. The susceptibilities are expressed in the usual unit  $10^{-6}$  c. g. s. e. m. u.

Table I.

Results of magnetic measurements on Copper Selenate.

Serial No.	Mode of suspension	Orientation in the field	$\Delta\chi$	$\theta$	$\theta'$	$\frac{\Delta\chi}{\sin \theta \sin \theta'}$
1.	c ax. vert	(100) at 27° to the field and (110) at 51° to it	192	50	57	297
2.	a ax. vert	(011) at 2.5° to the field and (021) at 17.5° to it	60	23	32	290
3.	(100) and (111) vert	(100) at 46.5° to the field and (111) at 14.5° to it.	260	85	140	278
4.	(110) and (111) vert	(110) at 62.0° to the field and (111) at 9.3° to it.	266	93	140	283
5.	(100) horiz	c ax. at 59° to the field and intersection of (100) and (111) at 7° to it	140	41	51	275
6.	(110) horiz	c ax. at 44° to the field and intersection of (110) and (111) at 12° to it.	203	52	71	273
7.	(110) horiz	c ax. at 88° to the field and intersection of (110) and (111) at 4° to it.	109	43	35	279
8.	(111) horiz	Intersection of (111) and (100) at 20.8° to field and intersection of (110) and (111) at 46.0 to it.	26	17	48	288

283 = Mean.

#### 4. Approximate Uniaxial Magnetic Symmetry of the Crystal.

Using the stereographic projection (see fig. 1) we mark on it the poles of the planes which will be horizontal in the different suspensions and they are numbered 1 to 8, the numbers corresponding to the serial numbers of the suspensions given in Table I. From each such pole we draw the great circle which is the locus of the poles of all the tautozonal planes which have as the zonal axis the direction in the horizontal plane of the crystal, in the particular suspension, which sets itself along the field.



Drawing these great circles we find that they all pass very close to a certain point which is marked  $M$  in the figure. From this observation we may conclude (1) that the crystal has nearly uniaxial magnetic symmetry, the axis of symmetry being perpendicular to the plane whose pole in the stereographic projection is  $M$ , (2) that the susceptibility along the above

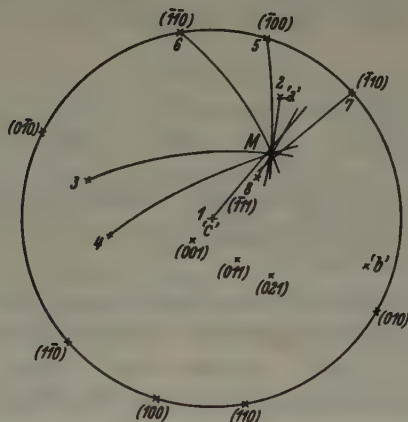


Fig. 1.

axis should be a minimum for the crystal. From the stereographic projection we find that this axis makes with the  $a$ ,  $b$ ,  $c$  crystallographic axes angles of  $155^\circ$ ,  $66^\circ$ , and  $51^\circ$  respectively.

### 5. The Magnetic Ellipsoid.

Let the magnetic ellipsoid of the crystal be defined by the equation

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1$$

where

$$a = \frac{1}{\sqrt{\alpha}}; \quad b = \frac{1}{\sqrt{\beta}}; \quad c = \frac{1}{\sqrt{\gamma}}$$

and  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ( $\alpha < \beta < \gamma$ ) are the susceptibilities of the crystal along the  $x$ ,  $y$ ,  $z$  axes respectively which are the three principal magnetic axes of the crystal.

In the last section we located the direction of the  $\alpha$  axis and we further found that  $\beta$  and  $\gamma$  are nearly equal. Owing to the small difference between  $\beta$  and  $\gamma$  the directions of these two axes cannot be determined with the same accuracy as that of the  $\alpha$  axis. We may express this result differently in the following manner. Calling the normals to the two central circular sections of the magnetic ellipsoid the  $M$ -axes analogous

to the optic axes of a crystal the angle  $2V$  between the  $M$ -axes will be small, and though the acute bisectrix, namely the  $\alpha$  axis is determined accurately, the location of the two  $M$ -axes themselves will naturally be only very rough<sup>1</sup>).

Adopting the same method as in the copper sulphate paper, we find that roughly  $V = 11.5^\circ$ , and the  $\beta$  and  $\gamma$  axes have the orientations

	$a$	$b$	$c$
$\beta$ -axis	$65^\circ$	$86^\circ$	$42^\circ$
$\gamma$ -axis	$81^\circ$	$27^\circ$	$102^\circ$

Now for any given plane whose normal makes angles  $\theta$  and  $\theta'$  respectively with the two  $M$ -axes, the anisotropy  $\Delta\chi$  is given by the relation  $\Delta\chi = (\gamma - \alpha) \sin \theta \sin \theta'$ .

From the orientations of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  axes given above the values of  $\theta$  and  $\theta'$  for different suspensions have been calculated and their values are entered in Table I.  $\Delta\chi/\sin \theta \sin \theta'$  should naturally be the same for all the suspensions, since it should be equal to  $\gamma - \alpha$ . The values entered in the last column of the table are found to be nearly constant and correspond to

$$\gamma - \alpha = 280$$

from which we obtain

$$\gamma - \beta = (\gamma - \alpha) \sin^2 V = 10.$$

## 6. The Principal Susceptibilities.

Knowing now the directions of the principal magnetic axes and the anisotropies  $(\gamma - \alpha)$  and  $(\gamma - \beta)$ , then if we measure the susceptibility of the crystal along any one direction we can separately evaluate  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$ .

Suspending the crystal separately with its  $c$  axis vertical and allowing it to take up its natural orientation in the magnetic field we have determined its susceptibility along the direction of the field by the magnetic balancing method of Krishnan<sup>2</sup>). The susceptibility was found to be 1354 at  $28.0^\circ\text{C}$  which corresponds to

$$\gamma = 1420 \text{ at } 28.0^\circ\text{C}$$

1) We have taken  $V$  to be the angle which either of the  $M$ -axes makes with the  $\alpha$  axis. In the copper sulphate, however,  $V$  denotes the angle which either of the  $M$ -axis makes with  $\gamma$  axis.

2) Philos. Trans. Roy. Soc. **231** (1932) 235.

(the value refers to the actual crystal without correcting for its diamagnetism).

We are indebted to Professor K. S. Krishnan for suggesting the problem and also wish to express our thanks to Professor J. West D. Sc., F. Inst. P., Head of the Physics Department, for the facilities of the laboratory and his kind encouragement during the progress of the work.

### 7. Summary.

The paper gives a report of measurements on the magnetic anisotropy of the crystal  $CuSeO_4 \cdot 5H_2O$ . The crystal though triclinic is magnetically nearly uniaxial. The symmetry axis observed is the direction of minimum susceptibility of the crystal. The constants of the magnetic ellipsoid i. e. the directions of the principal magnetic axes and the susceptibilities have been determined.

Physics Department, University College Rangoon, Burma.

Received: April 4, 1939.

# The Crystal Structure of Chloranil, $C_6Cl_4O_2$ .

By S. L. Chorghade,  
Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta.

## 1. Introduction.

An X-ray analysis of the structure of benzoquinone has been made recently by the Fourier method by Robertson<sup>1</sup>). The molecule is found to have a planar structure, as shown in Fig. 1. The hexagonal carbon ring is not regular, the  $C=C$  distance being about  $1.32 \text{ \AA}$  and the  $C-C$  distance about  $1.50 \text{ \AA}$ , as compared with the distance  $1.41 \text{ \AA}$  between the  $C$  atoms in the regular hexagonal ring of benzene. The internal angles of the hexagon of  $C$  atoms in benzoquinone deviate from  $120^\circ$ ; the angle between the single bonds has the tetrahedral value of  $109\frac{1}{2}^\circ$ , while that between a single and a double bond is  $125^\circ$ .

It is well-known that the regular hexagonal structure of the benzene ring is maintained not only in the simple benzene derivatives like hexa-

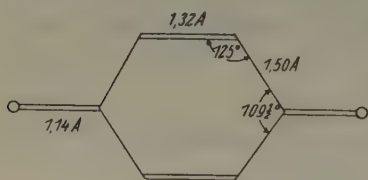


Fig. 1.

methylbenzene, durene, etc., and in compounds of the type diphenyl, *p*-diphenylbenzene, quaterphenyl, etc., but also in condensed ring compounds like naphthalene, anthracene, chrysene, dibenzanthracene, etc. Benzoquinone also forms simple derivatives, and it will be interesting to find by the X-ray analysis of the

structures of some of these derivatives whether the benzoquinone ring retains its characteristic structure in these compounds.

I have made a preliminary X-ray study of chloranil, and the present paper gives an account of this work.

## 2. The Chloranil Crystal.

Chloranil is monoclinic prismatic, having the axial ratios<sup>2</sup>)

$$a : b : c = 1.5179 : 1 : 2.9658, \beta = 103^\circ 24'.$$

It crystallizes from a solution in benzene in the form of well-developed thick, transparent, yellow plates parallel to  $\{001\}$  and bounded by  $\{\bar{1}11\}$  faces.  $\{201\}$ ,  $\{101\}$  and  $\{111\}$  faces also are frequently developed. The crystals show a tendency to twin about the  $\{001\}$  face.

1) Proc. Roy. Soc. London (A) **150** (1935) 406.

2) Groth, Chem. Krystallographie **4**, 142.



### 3. Dimensions of the Unit Cell.

Rotation pictures were taken about the three crystallographic axes, with copper  $K_\alpha$  radiations (see Fig. 2). In the rotation photographs about the  $a$  and the  $c$  axes, the odd layer-lines were very faint, and owing to

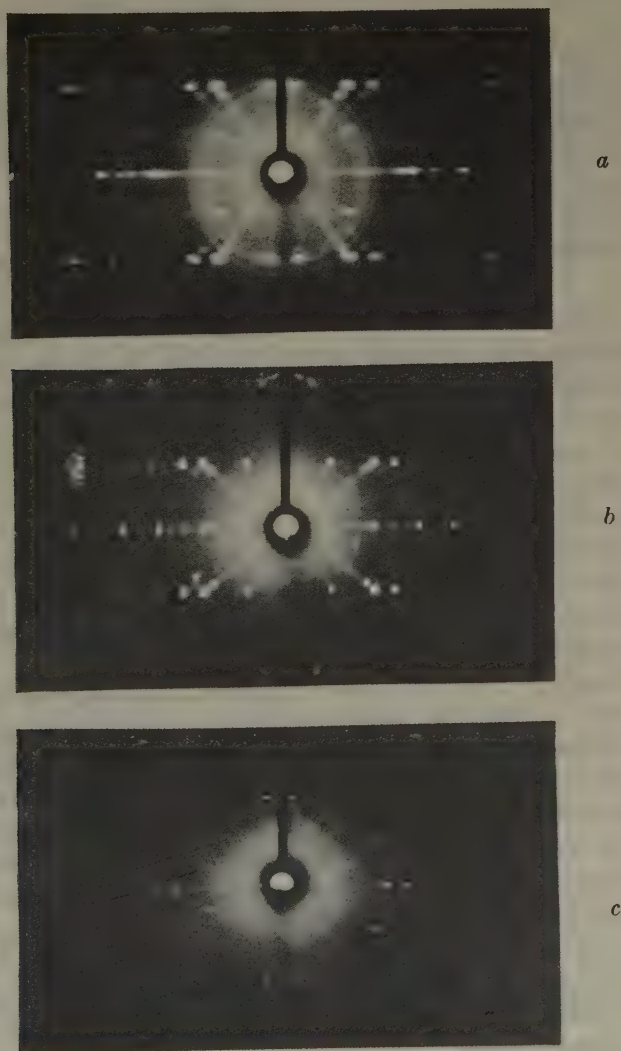


Fig. 2. Rotation photographs of chloranil about the  $a$ -,  $b$ - and  $c$ -axes.

this circumstance and the large absorption of the  $K_\alpha$  rays by the crystal, fairly long exposures were necessary.

The dimensions of the unit cell were found to be

$$a = 8.77, b = 5.78, c = 17.05 \text{ \AA},$$

which bear the ratios

$$a : b : c = 1.517 : 1 : 2.948,$$

in agreement with the goniometric determinations. The value of  $\beta$  calculated from the higher order reflections from the  $\{001\}$  face, and confirmed from the oscillation photographs about the  $a$  axis (see next section), was  $103\frac{1}{2}^\circ$ .

The density of the crystal 1.933 corresponds to 4 (4.005) molecules of  $C_6Cl_4O_2$  in the unit cell.

#### 4. Identification of the Reflecting Planes and the Determination of the Space Group.

In order to identify the various reflecting planes in the crystal lattice and to compare the intensities of reflection from them, oscillation photographs were taken about the  $a$  and the  $b$  axes. From the crop of small prismatic crystals, a specimen was selected which did not display any extreme variation in dimensions when set for rotations about these axes. The correct setting of the crystal was obtained by trial from the X-ray photographs themselves, and care was taken to ensure that the crystal was always completely immersed in the beam. Several oscillation photographs about the  $a$  and the  $b$  axes were taken, at intervals of  $15^\circ$  and  $10^\circ$  respectively. Where the dispersion was not sufficient, the range of oscillation was shortened to  $5^\circ$ .

The indices of the spots appearing on the photographs were deciphered by Bernal's method<sup>1</sup>). Oscillation diagrams were prepared by the reciprocal lattice method, and the  $\xi$  values of the reciprocal lattice points within the range of oscillation were read from the basal nets drawn. These were compared with the  $\xi$  values of the diffraction spots read on Bernal's Chart II. The calculated and the observed values agree well.

The intensities of reflection were estimated visually from overlapping oscillation photographs. The method adopted in estimating intensities was that of Robertson<sup>2</sup>), which consists in comparing the  $K_\alpha$  (copper) reflections of weaker planes with the  $K_\beta$  reflections of stronger planes.

The estimated intensities of the reflections from the different planes are given in Tables I and II. The following abbreviations are used in the Tables.

1) Bernal, Proc. Roy. Soc. London (A) **113** (1927) 417.

2) Proc. Roy. Soc. London (A) **118** (1928) 742.

Table I

$hkl$	Intensity	$hkl$	Intensity	$hkl$	Intensity
002	m	037	v v w	40 $\bar{4}$	w
004	m s	038	v w	402	w
006	v s	03(10)	w	40 $\bar{6}$	w
008	w m	042	w m	404	w m
00(10)	m	044	w	40 $\bar{8}$	w m
00(12)	m s	046	w	40 $\bar{9}$	v v w
00(14)	w	048	w m	406	v v w
00(16)	w	04(10)	v w	40( $\bar{10}$ )	v v w
00(18)	w m	04(16)	w	408	w
020	m s	055	v w	40( $\bar{12}$ )	w
040	w m	062	v w	40(10)	w m
060	v w	20 $\bar{1}$	w m	40( $\bar{14}$ )	w m
011	v w	200	m s	40(14)	w
012	v w	20 $\bar{2}$	m s	40(16)	w
014	v v w	202	m	60 $\bar{3}$	v w
016	v w	20 $\bar{4}$	m	60 $\bar{2}$	v w
017	w m	203	v v w	60 $\bar{4}$	v w
018	v v w	20 $\bar{5}$	v v w	600	w m
01(10)	v v w	204	w	60 $\bar{6}$	w m
01(12)	v w	20 $\bar{6}$	w	604	v w
01(14)	v v w	206	w	60( $\bar{10}$ )	v v w
021	w	20 $\bar{8}$	w	606	v w
022	m	208	w m	60( $\bar{12}$ )	v w
023	v w	20( $\bar{10}$ )	w m	800	v w
024	m s	20(10)	v w	802	v w
025	w	20( $\bar{12}$ )	w	80( $\bar{10}$ )	w
026	m s	20(12)	w	806	v v w
029	v v w	20( $\bar{14}$ )	v w	80( $\bar{14}$ )	w
02(10)	w	20(13)	v v w		
02(11)	v w	20(18)	w		
02(12)	w m	40 $\bar{2}$	m s		
02(14)	v v w	400	v v w		
02(16)	w m				
02(18)	w m				
031	v v w				
032	v v w				

v s = very strong, s = strong, m s = medium strong, m = medium, w m = weak medium, w = weak, v w = very weak, v v w = just visible.

As will be seen from Table I, ( $h0l$ ) reflections are absent if  $h$  is odd, and ( $0k0$ ) reflections if  $k$  is odd.

These halvings correspond to the space group  $P2_1/a(C_{2h}^5)$ , with  $\Gamma m$

Table II

$hkl$	Intensity	$hkl$	Intensity	$hkl$	Intensity
110	m s	212	m	321	m
11 $\bar{1}$	m s	21 $\bar{4}$	m	32 $\bar{2}$	m
111	w m	214	m	320	m
112	w	21 $\bar{6}$	m	32 $\bar{3}$	w
11 $\bar{3}$	w	216	m	32 $\bar{5}$	v w
113	m	21 $\bar{8}$	m	32 $\bar{7}$	v w
11 $\bar{4}$	v v w	218	w m	32 $\bar{9}$	v v w
114	w	21(10)	w m	327	w m
11 $\bar{5}$	w	21(12)	w	32(13)	w
115	v w	21(14)	w	41 $\bar{2}$	m s
11 $\bar{7}$	w	21(16)	w	410	w
117	w m	22 $\bar{2}$	v v w	41 $\bar{4}$	v w
118	w	222	w m	412	w
11 $\bar{9}$	w	22 $\bar{4}$	v w	41 $\bar{6}$	w
119	w m	224	w m	414	w
11(10)	w m	22 $\bar{6}$	w	41 $\bar{8}$	w
11(10)	v v w	226	w	416	v w
11(11)	v v w	228	w	41(10)	v w
11(11)	v v w	22(12)	v w	41(10)	w
11(11)	v w	22(14)	v w	41(14)	v w
11(12)	v w	22(16)	w	42 $\bar{2}$	m s
11(13)	w m	22(18)	w	420	v v w
11(14)	w m	31 $\bar{1}$	w m	42 $\bar{4}$	v w
120	w	31 $\bar{2}$	w m	422	w m
12 $\bar{1}$	w	310	w	42 $\bar{6}$	w m
121	w m	31 $\bar{3}$	w m	424	m
12 $\bar{2}$	w	311	m	42 $\bar{8}$	m
122	v v w	31 $\bar{4}$	m	428	w
12 $\bar{3}$	m	312	v v w	42(12)	w
123	m	31 $\bar{5}$	w	42(10)	w
12 $\bar{4}$	w m	314	m	42(14)	w
124	w	318	v w	42(18)	w
125	w	31(11)	v w	51 $\bar{2}$	v w
12 $\bar{9}$	w			51 $\bar{3}$	v w
21 $\bar{1}$	m s			514	w
210	v s			51 $\bar{9}$	w m
212	v s				



Table II (continued).

$hkl$	Intensity	$hkl$	Intensity	$hkl$	Intensity
515	v w	610	w	628	v w
51( $\bar{1}0$ )	v w	61 $\bar{6}$	w m	624	v w
517	w	612	v w	62( $\bar{1}0$ )	v w
51( $\bar{1}2$ )	w	618	v w	626	v w
518	w	614	w	62( $\bar{1}2$ )	v w
51( $\bar{1}3$ )	v w	61( $\bar{1}0$ )	w	628	v v w
52 $\bar{2}$	w	616	v w	62( $\bar{1}4$ )	v v w
52 $\bar{3}$	w	61( $\bar{1}2$ )	v w	723	v w
52 $\bar{1}$	w	61( $\bar{1}6$ )	v w	72( $\bar{1}0$ )	v w
52 $\bar{4}$	w	62 $\bar{2}$	w	81 $\bar{6}$	v v w
521	v w	62 $\bar{4}$	w	810	v w
52 $\bar{6}$	v w	620	v w	81 $\bar{8}$	v w
526	w	62 $\bar{6}$	v w	812	w
52( $\bar{1}1$ )	v w	622	v w	81( $\bar{1}0$ )	w

lattice<sup>1</sup>). The elements of symmetry of the cell corresponding to this space group are a glide plane of symmetry parallel to the  $ac$ -plane with a translation of  $a/2$  along the  $a$ -axis, and screw-axes parallel to the  $b$  axis with a translation of  $b/2$  along them. Since the number of asymmetric molecules in the unit cell required to produce the symmetry of structure of this class is 4, which is also the number actually present in the unit cell, it does not give us information regarding the symmetry of the molecule.

### 5. (201) a Plane of Approximate Symmetry.

From the dimensions of the unit cell given in section 3, it will be seen that the (20 $\bar{1}$ ) plane makes an angle of  $88\frac{1}{2}^\circ$  with the (001) plane, and is thus nearly perpendicular to the latter. The crystal, therefore has a pseudo-orthorhombic symmetry, with its axes respectively along  $a$ ,  $b$  and the normal to (001) of the monoclinic crystal. Indeed an examination of the spacings and the intensities of reflection from planes symmetrically distributed about the (20 $\bar{1}$ ) plane shows that the latter plane is a plane of approximate symmetry, i.e. for any given plane ( $h, k, l$ ), the spacing and the intensity of reflection are found to be the same as for the plane ( $h, k, h \mp l$ ). Thus (20 $\bar{2}$ ) and (200) reflections are of nearly the same intensity and spacing, as also (404) and (40 $\bar{8}$ ), (60 $\bar{2}$ ) and (60 $\bar{4}$ ), (20 $\bar{4}$ ) and (202), etc. When we go to very high orders the symmetry naturally breaks down. For example, whereas the (2, 0, 18) reflection is definitely present,

1) Astbury and Yardley, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **224** (1924), 224.

though weakly, the reflection from the corresponding plane ( $20\bar{2}0$ ) is absent. Similarly (414), (415), (417), (314), and (418) reflections are present, while the reflections from the corresponding planes obtained by reflection from ( $20\bar{1}$ ) are absent. Again, ( $80\bar{1}4$ ) and (806) reflections have very different intensities.

These observations serve to define which of the two almost identical directions in the  $\{010\}$  plane of the crystal we have chosen as the  $c$  axis. If we had made the alternative choice,  $c$  and  $\beta$  would have the values 17.25 Å and  $106^\circ$  respectively, instead of the values 17.05 Å and  $103\frac{1}{2}^\circ$  obtaining for the  $c$  direction that we have chosen.

### 6. Evidence from the Magnetic Data.

Since the ( $20\bar{1}$ ) plane, which is nearly perpendicular to the  $a$  axis, is a plane of approximate symmetry for the crystal, we should expect that the two principal magnetic axes in the (010) plane of the monoclinic crystal should lie along the  $a$  axis and along the normal to the (001) plane respectively. The magnetic measurements on the crystal made by Dr. S. Banerji<sup>1</sup>) do confirm this prediction.

### Summary.

Chloranil crystallizes in the monoclinic prismatic class. Its unit cell has the dimensions

$$a = 8.77, b = 5.78, c = 17.05 \text{ Å}, \beta = 103\frac{1}{2}^\circ,$$

and contains 4 molecules of  $C_6Cl_4O_2$ . The characteristic extinctions are ( $h0l$ ) with  $h$  odd, and ( $0k0$ ) with  $k$  odd. The space group is thus  $P2_1/a$  ( $C_{2h}^5$ ). An interesting feature of the structure is the pseudo-orthorhombic symmetry with the ( $20\bar{1}$ ) plane, which is nearly perpendicular to the  $a$  axis, as a plane of approximate symmetry.

In conclusion, the author wishes to express his indebtedness to Professor K. S. Krishnan for his encouragement and advice during the investigation.

---

<sup>1</sup>) Z. Kristallogr. (A) **100** (1938) 336.

## Zur Kristallstruktur des Valleriits.

Von J.-E. Hiller, Berlin.

Der Valleriit ist ein Kupfer-Eisen-Sulfosalz, das zuerst 1870 von Blomstrand (3) beschrieben wurde. Im Jahre 1898 bezweifelte aber Petré (4) auf Grund eigener Untersuchungen die Existenz dieses Minerals und bezeichnete das fragliche Mineral als ein Gemenge verschiedener Sulfide. Erst 1932 wurde der Valleriit in einer Arbeit von Ramdohr und Ödman (5) rehabilitiert und wieder in die Liste der Mineralien eingereiht. Es wurde in dieser Arbeit nachgewiesen, daß der Valleriit Blomstrands identisch ist mit dem Mineral, das schon von Herrn Professor Ramdohr (6) 1925 beschrieben wurde und im Lehrbuch der Erzmikroskopie (4) unter dem Namen »unbekanntes Nickel-erz« aufgeführt ist. Erzmikroskopisch beobachtet man den Valleriit nun sehr oft als dünne Lamellen, die in Kupferkies oder Pentlandit offenbar orientiert eingelagert sind. Um die Gesetzmäßigkeiten dieser orientierten Verwachsungen zu erkennen, war es wünschenswert, die Struktur des Valleriits zu bestimmen.

Den Untersuchungen lag das Originalmaterial der Arbeit von Ramdohr und Ödman (5) zugrunde, das aus dem Schwedischen Reichsmuseum stammte und dem von Blomstrand aus der Aurora-Grube bei Kaveltorp beschriebenen völlig glich. Der Valleriit ist ein dem Graphit sehr ähnliches Mineral von geringer Härte und so guter Spaltbarkeit, daß man damit auf Papier einen glänzenden Strich erzeugen kann. Das Erz bestand aus bohnenförmigen Körpern, die offenbar so gebildet waren, daß die einzelnen Kristallindividuen mit der Richtung der Spaltbarkeit tangential zu der Erbbohne angeordnet waren. Am Rande einer dieser Valleriitbohnen konnte ich ein kleines Spaltstück eines Karbonates isolieren, in dem sich qualitativ reichlich *Mg* nachweisen ließ. Eine zweite ebenfalls weiche, mehr hellgrüne Gangart, die sich auch in den äußeren Partien der Bohne eingeschlossen fand, wurde bei dem zu Röntgendiagrammen benutzten Pulver nach der ersten Grobzerkleinerung unter der Lupe ausgelesen.

Der Chemismus des Valleriits ist noch recht unklar. Folgende Tabelle gibt die Durchschnittsanalysenwerte von Blomstrand und zwei anderen Analysen nach Ramdohr und Ödman (5) wieder.

Da die Analysen erheblich voneinander abweichen, wurde eine neue Analyse von Fräulein Dr. Bendig, Göttingen, ausgeführt. Das hierzu verwandte Analysenmaterial wurde mit einer möglichst großen Ober-

	I.	II.	III.	IV.
<i>Cu</i>	14,37	17,77	18,89	18,67
<i>Fe</i>	24,03	26,34	22,60	21,47
<i>S</i>	24,96	22,54	21,82	22,31
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	6,54	5,16	—	6,09
<i>MgO</i>	19,25	10,51	—	17,87
<i>CaO</i>	—	0,25	—	0,93
<i>MnO</i>	—	—	—	0,10
<i>Na<sub>2</sub>O</i>	—	0,62	—	—
<i>K<sub>2</sub>O</i>	—	0,28	—	—
<i>SiO<sub>2</sub></i>	—	—	—	1,75
Gangart	2,81	—	—	—
<i>H<sub>2</sub>O</i>	—	10,77	—	12,16
	91,96	94,24	63,31	101,34

Die Analysen stammen von:

I. Dr. Pitzler; II. C. W. Blomstrand; III. R. Blix; IV. M. Bendig.

fläche angeschliffen, poliert und unter dem Erzmikroskop auf Reinheit und Homogenität geprüft. Es wurde wiederum erheblich Magnesium gefunden, sonst wurden im wesentlichen die Ergebnisse der Analyse III bestätigt und Fräulein Dr. Bendig teilte mir brieflich mit: »Ich halte die Substanz für inhomogen.«

Am wahrscheinlichsten sind demnach  $Cu_2Fe_4S_7$  oder  $Cu_3Fe_4S_7$  als Formel des Valleriit anzusehen. Merkwürdigerweise wurde keine dieser beiden Verbindungen bei der physikalisch-chemischen Untersuchung des Systems  $Cu-Fe-S$  durch Merwin und Lombard (7) gefunden. Dagegen wurde  $Cu_3Fe_4S_6$  beobachtet und als wahrscheinlich rhomboedrisch, mit basaler Spaltbarkeit und im Vergleich mit Kupferkies dunkler und leicht orange beschrieben. Die Härte sollte wenig vom Kupferkies verschieden sein. Ob es sich hierbei um den Valleriit handelt, ist nicht wahrscheinlich.

Zur Kristallographie des Valleriits hatte schon Herr Professor Ramdohr in seiner Arbeit (5) angegeben: »Valleriit ist hexagonal oder pseudohexagonal, die Begrenzung der Kristalle besteht aus (0001), aus dem Prisma (10 $\bar{1}$ 0) und daneben aus steilen Pyramiden. Also auch hier Ähnlichkeiten zu anderen Erzen mit Schichtengitter.« Diese Ansicht wurde bestätigt durch einen mir von Herrn Prof. Ramdohr zur Untersuchung überlassenen Anschliff eines Erzes von Saxberget bei Rävåla (Schweden), bei dem kleine Kristalltäfelchen von Valleriit unter der Oberfläche durch Serpentin hindurch zu erkennen waren. Lagen diese Tafelchen annähernd parallel zur Schliffoberfläche, so zeigten sie einen sechsseitigen Umriß, der rhombisch nach einer Richtung gestreckt war.



An vier Kristallen konnten jeweils mehrere Winkel gemessen werden und diese ergaben alle Werte zwischen  $110^{\circ}$ – $120^{\circ}$ . Eine Tafel zeigte den Umriß eines Rhombus und ließ zwei Winkel von ungefähr  $60^{\circ}$  und zwei von ungefähr  $120^{\circ}$  erkennen.

Die Indizierung der Pulveraufnahmen von Valleriit mußte also hexagonal und rhombisch versucht werden. Eine Entscheidung dieser Frage mit Hilfe von Laue-Aufnahmen an Spaltblättchen gelang nicht. Selbst bei den dünnsten Spaltstücken lag offenbar ein Aggregat vieler, mit der Basis parallel, sonst aber zueinander völlig ungeordnet liegender Kristallindividuen vor, so daß keine Laue-Aufnahme zustande kam. Ähnliche Schwierigkeiten stellten sich Drehaufnahmen entgegen. Es gelang zwar, von einem Spaltblättchen, das um eine beliebige Richtung in der Spaltebene gedreht wurde, eine Aufnahme zu erhalten. Bei ihr traten die meisten Linien wie auf einer Pulveraufnahme auf, die Reflexe der Basis aber in der ersten Ordnung nur am Äquator, in den folgenden Ordnungen in immer größer werdenden Kurven. Immerhin konnte hierdurch eine Reihe von Linien als von der Basis reflektiert sicher angenommen werden. Drehaufnahmen um eine Achse senkrecht zur Spalt- richtung lieferten dagegen immer Diagramme von Pulveraufnahmen, wahrscheinlich weil die Blättchen nicht genau parallel, sondern — wie oben angeführt — tangential zu den Erzbohnen angeordnet sind und sie zweitens bezüglich der  $a$ - und  $b$ -Achsen völlig ungeordnet liegen.

Die Aufnahmen wurden teilweise mit Präparaten gemacht, bei denen das Mineralpulver mit Kollodium auf dünne Glasstäbchen geklebt worden war, teilweise mit Markröhrchen. Die ersteren lieferten schärfere Linien, aber die Intensitäten der ungeraden Basisreflexe waren etwas stärker als bei den anderen, weil sich wohl das Pulver derart an das Stäbchen anlegt, daß die Spaltflächen tangential zu diesem liegen. Die Aufnahmen wurden auf 0,1 mm abgelesen und an die gemessenen  $\frac{\theta}{2}$  die Haddingkorrektion  $-0,7r(1 + \cos \theta)$  angebracht, um den Einfluß der Präparat- dicke zu kompensieren.

Die Ergebnisse der Aufnahme 510 sind in Tab. I wiedergegeben. Eine Indizierung im hexagonalen System erwies sich als unmöglich. Bei der Auswertung weiterer Filme fiel es auf, daß eine ganze Reihe von Linien nur auf einem Film oder auf zweien vertreten waren. Dabei zeigt es sich, daß nur die Linien der Aufnahme 510 sich auf allen Filmen wiederholten, die ganz einfache Indizes besaßen. In Tab. 2 sind die 15 Linien zusammengestellt, die auf allen Filmen vertreten waren. Auch diese 15 Linien konnten nur in derselben Art indiziert werden, wie der Film 510. Für die Aufnahme 681 wurde noch versucht, das Aufnahme- pulver von Fremdschubstanz zu befreien durch Schwereunterschiede in

Clerioischer Lösung vom spez. Gew. 3.00. Es war dies ohne Erfolg, da die als Fremdschubstanz in Frage kommenden Mineralien Dolomit, Magnesit, Chondroit auch eine Dichte von 3 und wenig darüber besitzen und deshalb mit dem Vallerit zusammenfallen.

Tabelle I. Vallerit, Kaveltorp.

Aufnahme 510, Kammerradius 5,73 cm, Fe-Strahlung,  $r = 0,3$  mm

Inten.	$\frac{\theta}{2}$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	Indizes	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ berech.
sst	4,80	0,0070	(001)	0,0072
sst	9,7	0284	(002)	0287
st	14,7	0644	(003)	0647
sst	17,2	0874	(030)	0873
st	17,5	0904	(103)	0895
ssw	18,4	0996	(200)	0995
			(113)	0992
st	19,8	1147	(004)	1150
ssw	23,07	1536	(024)	1538
st	24,15	1674	(222)	1670
st	25,1	1799	(005)	1797
			(140)	1800
m	28,22	2236	(300)	2238
			(214)	2242
sst	30,6	2591	(006)	2588
sst	30,8	2622	(312)	2622
			(320)	2626
			(241)	2619
sst	31,2	2683	(016)	2685
			(150)	2673
st	32,7	2919	(322)	2913
			(135)	2918
sw	36,25	3496	(060)	3492
			(251)	3492
m	37,77	3754	(333)	3758
m	39,07	3975	(400)	3980
			(226)	3971
ssw	39,9	4115	(315)	4132
ssw	40,55	4227	(055)	4222
ssw	41,2	4339	(245)	4344
ssw	51,6	6142	(174)	6151
			(048)	6153
			(327)	6149
ssw	52,4	6277	(081)	6280
			(265)	6284

Tabelle I. (Fortsetzung).

Inten.	$\frac{\theta}{2}$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	Indizes	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ berech.
sw	57,9	7176	(531)	7163
sw	62,45	7860	(090)	7857
m	66,2	8372	(437)	8376
			(249)	8370
sst	68,35	8639	(550)	8643
sst	69,8	8808	(506)	8806
			(471)	8805
sst	73,5	9194	(526)	9194

Tabelle II.

$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	Indizes	Fehler in $\frac{\theta}{2}$
0,0070	(001)	0,05
0284	(002)	0,05
0644	(003)	0,05
0874	(030)	0,00
0996	(200) (113)	0,00; 0,04
1147	(004)	0,03
1674	(222)	0,03
1799	(005)	0,00
2591	(006)	0,01
2683	(016) (150)	0,01; 0,05
2919	(322) (135)	0,03; 0,00
3496	(060) (251)	0,02
3754	(333)	0,02
3975	(400) (226)	0,03; 0,02
7860	(090)	0,03

Der Indizierung liegen die rhombischen Gitterkonstanten

$$a = 6,13 \text{ \AA} \quad b = 9,81 \text{ \AA} \quad c = 11,40 \text{ \AA}$$

mit einer Fehlergrenze  $\pm 0,01$  zugrunde. Das entspricht dem Achsenverhältnis

$$a : b : c = 0,6247 : 1 : 1,1622$$

Das Verhältnis  $\frac{a}{b} = 1,638$  ist dem hexagonalen  $b = a\sqrt{3} = a \cdot 1,732$  ähnlich. Der Valleriit ist also rhombisch-pseudohexagonal. Die Dichte ist bei Hintze mit 3,14 angegeben, eigene Messungen nach der Schwebemethode führten zu 3,09. Für die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle erhält man für

$$\text{Cu}_2\text{Fe}_4\text{S}_7: \quad Z = 2,23,$$

$$\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_7: \quad Z = 2,01.$$

Als Raumgruppe des Valleriits sind, wenn man alle Reflexe des Films 510 berücksichtigt, nur die ohne Auslöschungen möglich:  $D_{2h}^1$ ,  $D_2^1$ ,  $C_{2v}^1$ . Geht man dagegen nur von den Indizes der Tab. 3 aus, so ist ferner noch möglich:  $D_{2h}^2$  und  $D_2^2$ .

Da der Valleriit als typisches Sulfosalz mit *Fe*-Strahlung verhältnismäßig recht schlechte Pulveraufnahmen liefert, mit dem vorhandenen Material aber keine anderen Röntgendiagramme gemacht werden konnten, war es nicht möglich, eine in allen Einzelheiten gesicherte Struktur zu bestimmen. Im folgenden möchte ich daher eine Strukturanordnung als Vorschlag entwickeln, die zumindest in der Hauptanlage mit großer Wahrscheinlichkeit richtig ist.

Zur Bestimmung der einzelnen Atomlagen muß man davon ausgehen, daß der Valleriit ohne Zweifel ein Schichtengitter besitzt. Darauf deutet nicht nur die vorzügliche Spaltbarkeit nach der Basis hin, sondern auch das charakteristische optische Verhalten, die außerordentlich hohen Anisotropieeffekte, die denen des Graphits, Molybdänglanzes, Covellins, Klockmannits und anderen Erzen mit Schichtengitter ähnlich sind. Alle diese Mineralien (auch Brucit und Bornitrid usw.) haben parallel der Schichtenfläche eine Spiegel- oder Gleitspiegelebene. Aus diesem Grunde dürfen wir wohl auch beim Valleriit ein solches Symetrieelement erwarten; das ist aber nur bei Annahme der rhombischen Holoedrie möglich.

Beim Vergleich der Gitterkonstanten des Valleriits mit denen der orthohexagonalen Zelle von Molybdänglanz ergibt sich folgende Ähnlichkeit:

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Valleriit	6,13	9,81	11,40
Molybdänglanz	3,15	5,20	12,30

Die Ähnlichkeit der *c*-Gitterkonstanten läßt vermuten, daß die Anordnung der *S*-Atome bei beiden ähnlich ist. Von den vier Schichten der *S*-Atome im Molybdänglanz liegen nun je zwei in der Art der dichtesten Kugelpackung übereinander, während die beiden Paare mit den gleichartigen Schichten Kugel auf Kugel liegen. Dieselbe Anordnung — nur pseudohexagonal verzerrt — ist die einzig mögliche, um in der Valleriitzelle in Schichten mehr als 12 *S*-Atome unterzubringen. Die *S*-Atome liegen dann in den Punktlagen:

$$D_{2h}^1: 2q, 2r, 4v \text{ mit dem Parameter } z \\ 2s, 2t, 4u \text{ mit dem Parameter } p$$



oder

$$\begin{aligned}
 D_{2h}^5: & 4k \text{ mit dem Parameter } z, \\
 & 2e \text{ und } 2f \text{ mit dem Parameter } p = \bar{z} \\
 & 4k \text{ mit dem Parameter } q \\
 & 2e \text{ und } 2f \text{ mit dem Parameter } r = \bar{q}
 \end{aligned}$$

Die relative Anordnung der Atome ist in beiden Fällen dieselbe, der Koordinatenanfangspunkt ist nur von (000) in  $D_{2h}^1$  nach  $(\frac{1}{2}00)$  in  $D_{2h}^5$  verlegt. Die Punktzähligkeit ist 16, also zwei mehr als *S*-Atome vorhanden sind. Welche zweizählige Punktlage fortfallen muß, ist vorerst nicht zu entscheiden.

Bei der Anordnung in  $D_{2h}^1$  müssen aber die Metallatome in den Ebenen 0,  $\frac{1}{2}$ , 1 usw. liegen, dabei sind aber die Intensitäten der Basisreflexe nicht mit den beobachteten in Übereinstimmung zu bringen, weil die ungeraden Ordnungen immer zu schwach werden müßten. Eine Struktur nach Analogie anderer Schichtengitter (Molybdänglanz) ist also in  $D_{2h}^1$  nicht möglich.

Anders liegen die Verhältnisse bei der Annahme der Raumgruppe  $D_{2h}^5$ . Hier liegt in  $(00\frac{1}{2})$  eine Gleitspiegelebene und man kann den Abstand der Schwefelschichten zwischen  $z - \bar{z}$  und  $p - \bar{p}$  eng und zwischen  $z - p$  und  $\bar{p} - \bar{z}$  2 *S*-Atomradien groß machen und dazwischen die Metallatomebenen legen.

Die Metallatome kommen dabei, sollen die Intensitäten nur einigermaßen mit den beobachteten übereinstimmen, in Abständen von Schwefelatomen, die mit denen von Pauling und Brockway (9) für  $Cu^I - S = 2,39 \text{ \AA}$  und  $Fe^{III} - S = 2,17 \text{ \AA}$  angegebenen fast identisch sind. Es ist daher naheliegend, im Valleriitmolekül Kupfer einwertig und Eisen dreiwertig anzunehmen. Dann muß die Formel aber trotz des schlechten *Z*-Wertes  $Cu_2Fe_4S_7$  lauten. Für ein solches Molekül lassen sich auch die beobachteten und berechneten Intensitäten gut in Übereinstimmung bringen.

Die Atome liegen dann in folgenden Punktlagen:

1. Schwefel:  $4k, 2f, 2e$  mit den Parametern  $z$  bzw.  $\bar{z}$  und  $y$   
 $4k, 2f$  mit den Parametern  $p$  bzw.  $\bar{p}$  und  $y$ .  
 $\frac{1}{2}yz; \frac{1}{2}\bar{y}z; \frac{1}{2}y\bar{z}; \frac{1}{2}\bar{y}\bar{z}; \frac{1}{2}\frac{1}{2}z; \frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{z}; \frac{1}{2}0z; \frac{1}{2}0\bar{z};$   
 $\frac{1}{2}y'\bar{p}; \frac{1}{2}\bar{y}'\bar{p}; \frac{1}{2}y'p; \frac{1}{2}\bar{y}'p; \frac{1}{2}\frac{1}{2}p; \frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{p}.$
2. Eisen:  $8l$  mit den Parametern  $a, b$  und  $c$   
 $abc; \bar{a}\bar{b}\bar{c}; \bar{a}b\bar{c}; a\bar{b}c; \frac{1}{2}-a, b, c;$   
 $\frac{1}{2}+a, \bar{b}, \bar{c}; \frac{1}{2}+a, b, \bar{c}; \frac{1}{2}-a, \bar{b}, c.$
3. Kupfer:  $4c$  mit den Parametern  $x$  und  $q$   
 $x0q; \bar{x}0\bar{q}; \frac{1}{2}-y0\bar{q}; \frac{1}{2}-x0q.$

Zur Berechnung der 12 Parameter wurden Kombinationen von  $5^\circ$  zu  $5^\circ$  durchgerechnet. Die absoluten Größen ergaben:

	<i>a</i>	<i>x</i>	<i>b</i>	<i>y</i>	<i>y'</i>	<i>z</i>	<i>p</i>	<i>q</i>	<i>c</i>
<i>a</i> -Achse	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{16}$	—	—	—	—	—	—	—
<i>b</i> -Achse	—	—	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	—	—	—	—
<i>c</i> -Achse	—	—	—	—	—	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

*z* und *p* treten in mehreren Punktlagen auf.

Bei dieser Anordnung erhalten wir folgende kürzeste Abstände zwischen zwei Atomen in Å:

*S*—*S*: in der Ebene *z* = 3,30; zwischen *z* und  $\bar{z}$  3,30;  
zwischen *z* und *p* 3,63; zwischen *p* und  $\bar{p}$  3,60.

*Fe*—*Fe*: 2,26

*Cu*—*Cu*: 2,72

*Fe*—*S*: 2,19

*Cu*—*S*: 2,43.

Diese Abstände stimmen sehr gut mit den z. B. am Kupferkies (9) gewonnenen überein.

Die Intensitäten werden nach folgender Formel berechnet:

$$I = (A^2 + B^2) F,$$

wobei wegen des Symmetriezentrums der Raumgruppe  $B=0$  ist und *F* den Polarisationsfaktor, den Lorenzfaktor und den Flächenhäufigkeitsfaktor enthält.

$$F = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \cdot \frac{1}{\sin \vartheta} \cdot f$$

Die Übereinstimmung der berechneten und geschätzten Intensitäten ist hinreichend gut, nur der Reflex (016) ist berechnet zu gering. Außerdem liegt ein Unsicherheitsfaktor darin, daß für eine so niedrig-symmetrische Raumgruppe wie  $D_{2h}^5$ , bei der nur die Reflexe (*h*0*l*) und (*h**k*0) für  $h = 2n + 1$  auslöschen müssen, auffallend wenig Linien auf dem Film sind. Eine Atomanordnung, die für alle übrigen nicht vorhandenen Linien die Intensität 0 ergibt, ist aber nicht möglich. Wie ich aber regelmäßig an den Bleispießglanzen beobachten konnte, sind auf einer Drehaufnahme dieser schlecht reflektierenden Erze stets wesentlich mehr Linien vorhanden, als auf einer Pulveraufnahme. Außerdem mögen bei der außerordentlich guten Spaltbarkeit nach der Basis selbst bei langem Pulverisieren nur kleine und dünne Spaltblättchen entstehen, so daß (*hkl*)-Flächen in Wirklichkeit nur ganz selten zur Reflexion kommen.

Nur orientierte Diagramme können über diese Fragen entscheidende Auskunft geben.

Für die Richtigkeit wenigstens der Schwefelatomanordnung spricht die Beobachtung von Scholtz (8), daß Valleriit mit der Basis mit (201) von Kupferkies gesetzmäßig verwachsen sei. In Fig. 1 und 2 ist die

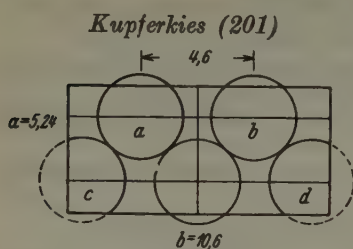


Fig. 1.

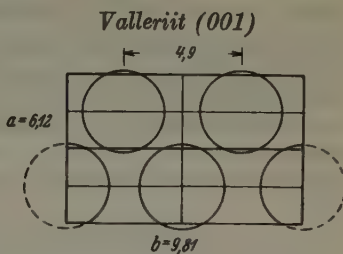


Fig. 2.

$a$  = liegt  $0,6 \text{ \AA}$  über der Zeichenebene,  $b$  = liegt  $0,6 \text{ \AA}$  unter der Zeichenebene,  $c$  = liegt  $1,25 \text{ \AA}$  über der Zeichenebene,  $d$  = liegt  $1,25 \text{ \AA}$  unter der Zeichenebene.

Besetzung der beiden Ebenen mit Schwefelatomen wiedergegeben. Die beiden Ebenen haben für je eine Elementarzelle die Kantenlängen:

Kupferkies :  $5,24 : 10,63 \text{ \AA}$

Valleriit :  $6,12 : 9,81 \text{ \AA}$

Die Abweichungen sind für eine Verwachsung noch tragbar. Die Atom-anordnung ist ganz ähnlich, allerdings liegen beim Kupferkies zwei Atome  $0,6 \text{ \AA}$  über und unter der Zeichenebene.

In dem beschriebenen Gitter sind — besonders in den Schichten  $p$  und  $\bar{p}$  — Hohlräume, in denen eine  $Mg$ -Verbindung eingelagert sein könnte. Diese Annahme würde den Magnesiumgehalt der Analysen, das wechselnde Auftreten von Linien in den Pulveraufnahmen und den schlechten Wert von  $Z$  für die Formel  $Cu_2Fe_4S_7$  erklären können. Für ein Molekül  $Cu_2Fe_4S_7 \cdot Mg(OH)_2$  würde sich ein  $Z = 1,98$  ergeben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich dafür, daß es mir im Rahmen eines Stipendiums zur Bearbeitung der Sulfosalze möglich war, diese Arbeit zu beenden, ebenso Fräulein Dr. Bendig für die Ausführung der Analyse.

### Zusammenfassung:

Der Valleriit ist rhombisch und hat die Gitterkonstanten  $a = 6,13$ ;  $b = 9,81$ ;  $c = 11,40$ . Die Raumgruppe ist wahrscheinlich  $D_{2h}^5$ . Die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle ist  $Z = 2$ . Die Formel ist wahrscheinlich  $Cu_2Fe_4S_7$ , vielleicht  $Cu_3Fe_4S_7$ . Folgender Strukturvorschlag ist wahr-

scheinlich: Die *S*-Atome liegen in zwei vierzähligen und drei zweizähligen Punktlagen, die *Fe*-Atome in der achtzähligen, die *Cu*-Atome in einer vierzähligen Punktlage. Die zwölf Parameter wurden bestimmt.

#### Literaturangaben.

1. Schneiderhöhn und P. Ramdohr, Lehrbuch der Erzmikroskopie, Berlin 1931.
2. C. Hintze, Handbuch der Mineralogie, Bd. I<sub>1</sub>, Leipzig 1904.
3. C. W. Blomstrand, Om några nya svenska mineralier samt om magnetkisens sammansättning. Ofersigt Kongl. Vetenskaps Akad. Förh. 1870.
4. J. Petré, Om den s. k. Valleriiten. Geol. Fören. i Stockholm Förhandl. **20** (1898).
5. P. Ramdohr und O. Ödman, Valleriit. Geol. Fören. i Stockholm Förhandl. **54** (1932).
6. P. Ramdohr, Beobachtungen an Chalmersit. Metall u. Erz **22** (1925).
7. H. E. Merwin und R. H. Lombard, The System *Cu-Fe-S*, Economic Geology **32** (1937); Supplement to No. 2 p. 204.
8. D. L. Scholtz, The magmatic nickelferous ore deposits of East Griqualand and Pondoland. Univ. Pretoria Publ. Ser. II (1936).
9. L. Pauling und L. O. Brockway, The Crystal Structure of Chalcopyrite. Ztschr. f. Kristallogr. **82** (1932).

Mineralog. Institut der Universität Berlin.

Eingegangen am 3. Juni 1939.

---



# Röntgenographische Untersuchung von »kristallisiertem Bor«.

Von F. Halla und R. Weil in Wien.

Nach älteren Untersuchungen von Hampe und H. Biltz<sup>1)</sup> sind beim aluminothermisch hergestellten »kristallisierten Bor« zwei Modifikationen, eine »diamantartige« und eine »graphitartige« zu unterscheiden. Die erstere ist röntgenographisch von Náray-Szabó<sup>2)</sup> untersucht worden, der auch einige Parameter der »graphitartigen« bestimmt hat, ohne die Untersuchung der letzteren Modifikation abzuschließen.

Der letztgenannte Autor hat beim »diamantartigen« Bor die Beobachtung gemacht, daß Abweichungen von der Zusammensetzung  $AlB_{12}$  zugestanden werden müssen, sollen die chemische und die Strukturanalyse miteinander im Einklang gebracht werden können. In noch viel weitergehendem Maße gilt dies von unseren Ergebnissen, die zeigen, daß die Verhältnisse bei der »graphitartigen« Form komplizierter liegen, als von Anfang her zu erwarten war.

## 1. Das Material.

Ein Teil der von uns untersuchten Kristalle von 0,3 bis 2 mm Größe entstammten den Spalten und Lunkern eines größeren Regulus von »Cuprobore mit 40% Bor« der Firma Riedel-de Haën A.G.<sup>3)</sup>, der nach Angabe der Firma aluminothermisch im Hessischen Tiegel, also unter Ausschluß von Kohlenstoff hergestellt war. Die Kristalle konnten aus ihm teils durch Hämmern ausgeklopft, teils durch Auflösen des metallischen Anteils in starker  $HNO_3$  freigelegt werden. Wir bezeichnen im folgenden die Kristalle dieser Herkunft mit »A«; die zugesetzte Ziffer I oder II bezieht sich auf die Modifikation (s. w. u.). Die Kristalle sind für den oben angegebenen Gehalt an Bor verantwortlich, das sich demnach als heterogener Gefügebestandteil — auch im Schliffbild als solcher erkennbar — vorfindet. Die Analyse des Regulus ergab im Mittel

<i>Cu</i>	90,5%
<i>Al</i>	4,8%
<i>Si</i>	4,4%
<i>Fe</i>	4,4%
<hr/>	
	100,5%;

das Gefüge war jedoch heterogen und in großen Mengen war eine weißliche Komponente der Zusammensetzung

1) Bezüglich der älteren Literatur Genaueres bei 2).

2) St. v. Náray-Szabó, Z. Kristallogr. **94** (1936) 367.

3) Der wir an dieser Stelle für die kostenlose Überlassung bestens danken.

*Cu* 76,9%      *Al* 22,2%      *Si* 0,1%

vorhanden<sup>1)</sup>. Dies läßt für einen etwaigen Borgehalt nur einen sehr engen Spielraum, in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die Löslichkeit des *B* in *Al* gering, in *Cu* verschwindend ist. Das *Si* schied sich bei der Auflösung als aufschwimmende *SiO*<sub>2</sub>-Gallerte aus, die beim Behandeln mit *HF* »kristallisiertes Bor« als feines schwärzliches Kristallpulver hinterließ.

Die Entstehung aus der *Cu*-haltigen Schmelze bedingte bei Probe A einen *Cu*-Gehalt, der geeignet war, die Verhältnisse unübersichtlicher zu machen.

Wir haben daher auch aluminothermisch bei völliger Abwesenheit von *Cu* (nach dem Verfahren von Biltz) hergestelltes »kristallisiertes Bor« zur Untersuchung bzw. zum Vergleich herangezogen (Probe B).

Schon mit unbewaffnetem Auge ließ sich erkennen, daß beiderlei Proben aus Anteilen bestanden, die in jeder Beziehung den in der Literatur gegebenen Schilderungen entsprachen.

Probe A enthielt charakteristischer Weise nichts von der »diamantartigen« Modifikation. Sie bestand ausschließlich aus Kristallen der »graphitartigen«, d. h. aus außerordentlich stark metallisch glänzenden Oktaedern mit meist spiegelglatten Flächen; bei flächenhafter Ausbildung beschränken sich diese Oktaeder bis auf einzelne, unter Umständen sehr dünne und dann schellackfarbene Dreiecke, die infolge Abstumpfung der Ecken in mehr oder weniger reguläre Sechsecke mit Winkeln von 120° übergehen können, wie dies in den Figuren von Grodeck in Hampes Arbeit dargestellt ist.

Probe B enthielt auch die borkenartig-rissigen Kristalle der »diamantartigen« Modifikation, die an ihrem fahlen, gelbgrauen Glanze deutlich von der ersteren zu unterscheiden ist.

Die Tatsache, daß den Kristallen vielfach weißes *Al*<sub>2</sub>*O*<sub>3</sub> von der Herstellung her anhaftete, macht eine Pauschbestimmung des spezifischen Gewichtes und eine Trennung nach Fraktionen mit seiner Hilfe unmöglich, ganz abgesehen davon, daß Probe A in den feinen Spalten der Kristalle trotz längerer Behandlung mit konz. Salpetersäure, auch äußerlich sichtbar, Reste der Mutterschmelze eingeschlossen enthielt. Eine solche Trennung hatte daher das Aussondern größerer Mengen von reinen Kristallen unter dem Vergrößerungsglas bzw. dem Binokularmikroskop zur Voraussetzung. Aber selbst dann führte die Schwebemethode nicht zu einer brauchbaren Aufspaltung.

Die genauere Besichtigung der aus den Proben A und B ausgelesenen Einkristalle, insbesondere der vorhin als hexagonal bezeichneten Blättchen ergab, daß sich dreierlei Kristalle unterscheiden ließen:

- a) dünne hexagonale Blättchen mit Kantenwinkeln von recht genau 120°. Sie erwiesen sich röntgenographisch als zur gleich zu erwähnenden tetragonalen Modifikation (»II«) gehörig;
- b) anscheinend hexagonale Blättchen, deren Dicke jedoch ein Mehrfaches der unter a) erwähnten betrug. Dichte, nach der Schwebemethode an einem beson-

---

1) Der röntgenographische Befund (siehe weiter unten) zeigt, daß es sich um eine Mischung von  $\gamma_2$ - und  $\zeta$ -Phase des Systems *Cu*–*Al* mit der Bruttoszusammensetzung *Cu*<sub>3</sub>*Al*<sub>2</sub> handelte (vgl. A. J. Bradley, H. J. Goldschmidt, H. Lipson, Journ. Inst. Met. 58 (1938) 149).

ders gut ausgebildeten Kriställchen ermittelt,  $\varrho_4^{21} = 2,577$ . Die röntgenographische Untersuchung (s. w. u.) ergab das Vorliegen einer neuen Modifikation (»I«);

- c) »oktaedrische« Kristalle, die wie a) röntgenographisch eine neue (tetragonale) Modifikation (»II«) erkennen ließen. Die Untersuchung der exakt hexagonalen Blättchen der »oktaedrischen« Form erübrigte sich aus den weiter unten zu gebenden Gründen. Die Dichte dieser Partie ergab sich zu  $\varrho_4^{18,2} = 2,660$ . Die »oktaedrischen« Kristalle aus B zeigten eine davon wieder abweichende Dichte  $\varrho_4^{17,2} = 2,547$ ;
- d) Es fanden sich ferner einige Kristalle von prismatischem Habitus vor. ( $\varrho_4^{18} = 2,549$ ). Röntgenographisch erwiesen sie sich als Modifikation II (s. w. u.).

Auf Grund dieser Dichtewerte wurde eine Aufspaltung mittels einer Schwebeflüssigkeit der Dichte 2,62 versucht<sup>1)</sup>. Oben fand sich die Mehrzahl der Blättchen und die Prismen, unten die »Oktaeder«; weitere Exemplare der Modifikation I konnten aber auf diese Weise nicht erlangt werden. Es zeigte sich also nur, daß die Kristalle der Modifikation II in ihrer Dichte sehr große Unterschiede aufweisen, was zunächst auf anhaftende Fremdkörper geschoben wurde.

Aber auch diese Trennung war nur angenähert, da die Hauptmenge der Kristalle schwebte, während ein anderer Teil aufgestiegen, ein Teil zu Boden gesunken war. Bei Probe B, bei der ein Cu-Gehalt ausgeschlossen war, mußte man die Dichtenunterschiede bereits auf Unterschiede in der Zusammensetzung zurückführen, wozu auch die chemische Analyse Anhaltspunkte lieferte.

Die Abweichungen in den Dichteangaben für die Modifikation II (2,572 nach Náray-Szabó, 2,535 nach Hampe, 2,554 nach Biltz) sind so verständlich.

## 2. Die Analyse und ihre Ergebnisse.

Zum Aufschließen der Probe kann schmelzendes Alkali dienen (im Ni-Tiegel), in dem sich die Probe unter Wasserstoffentwicklung löst. Solange aber das Entweichen von flüchtigen Borwasserstoffen nicht mit Sicherheit auszuschließen ist<sup>2)</sup>, wird man lieber rauchende Salpetersäure verwenden. Dabei wird der Aufschluß im Carius-Rohr zweckmäßig ersetzt durch Auflösen in einem Glaskölbchen von 30 mm Durchm., in das mittels Schliffs ein etwa 50 cm langes dünnes Glasrohr (als Rückflußkühler) eingesetzt ist. Der Glasschliff wird mit konz. Schwefelsäure geschmiert, um sein Einfrieren während des etwa zehnstündigen Erhitzens auf dem Sandbade zu vermeiden. Die Probe muß natürlich zuvor fein gepulvert sein (Diamantmörser). Zwei Teilen rauchender Salpetersäure setzt man ein Teil konz.  $H_2SO_4$

1) Bromoform-Chloroform-Mischung ist der Mischung Bromoform-Alkohol überlegen, weil die beiden Komponenten sich sowohl hinsichtlich des Dampfdrucks (und daher der Verdampfungsgeschwindigkeit) als auch des spez. Gewichtes viel weniger unterscheiden, zwei Umstände, die bei der Auswahl von Schwebeflüssigkeiten zu berücksichtigen sind. Die an der Oberfläche bei stärkerer Verdampfung der leichteren Komponente gebildeten Schlieren, die wegen ihres größeren spez. Gewichtes durch die Hauptmenge absinken, wirbeln den schwebenden Kristall herum und täuschen eine Bewegungstendenz vor, die der durch den Dichteunterschied bedingten gerade entgegengesetzt sein kann.

2) Zugeseetzte Oxydationsmittel können Feuererscheinung und starkes Verdampfen bewirken.

zu, um die Siedetemperatur etwas zu erhöhen. Einwage etwa 0,3 g. Wenn aus dem Rohr keine braunen Dämpfe mehr entweichen, setzt man nötigenfalls neuerlich Salpetersäure zu.

Meist läßt sich nach beendeter Reaktion der Kolbeninhalt mit Methylalkohol spielend herauslösen. Er wird in den von Biltz beschriebenen Destillierkolben eingebracht, dessen absteigendes Rohr man zweckmäßig in einen vertikalen Kühler übergehen läßt. Er mündet in einen Kolben, der mittels eines mit konz. Ammoniaklösung beschickten Peligot-Rohrs mit der Außenluft in Verbindung steht. Die Destillation erfolgt im Stickstoffstrom, der in einem vor den Kolben geschalteten Gefäß mit Methylalkoholdampf beladen wird<sup>1)</sup>. Der Endpunkt der Destillation wird durch die Flammenprobe erkannt, die man am besten in einem kleinen Glaslöffelchen vornimmt, mit dem man einige Tropfen auffängt. Man fügt dann den Inhalt des U-Rohrs zum Kolbeninhalt und erhitzt nach Zugabe einiger Siedeverzugsröhrchen zwecks Verseifung des Borsäuremethylesters am Rückflußkühler. Aus der verseiften Lösung (einem aliquoten Anteil derselben) vertreibt man unter Zusatz einiger Pastillen von festem Ätzalkali das  $NH_3$  und titriert dann die Borsäure in bekannter Weise mit Barytlauge unter Zusatz von Mannit bei Verwendung von Methylorange und Phenolphthalein als Indikator<sup>2)</sup>. Dies gibt mindestens ebensogute Ergebnisse wie die langwierige Methode nach Biltz.

Den Rückstand im Destillierkolben entfernt man aus diesem unter Wasserzusatz am besten mittels einer Pipette, filtriert von  $SiO_2$  und eventuell zurückgebliebenem  $Al_2O_3$  ab und bestimmt diese gesondert. Im Filtrat wird das  $Cu$  elektrolytisch bestimmt, das  $Al$  mittels  $NH_3$  gefällt. Der Sicherheit halber haben wir noch mit o-(8)-Oxychinolin im Filtrat auf  $Al$  geprüft und geringe Mengen (2–3 mg an  $Al_2O_3$ ) eines etwa entstandenen Niederschlages bromometrisch bestimmt<sup>3)</sup>.

Bevor wir in die Erörterung der Analysenergebnisse eintreten, sei darauf hingewiesen, daß wir von A verschiedene Proben untersucht haben, die wir verschiedenen Partien des Regulus je nach Bedarf entnahmen. Daher dürfen die großen Unterschiede in der Zusammensetzung der einzelnen, durch die verschiedene Nummerierung von einander unterschiedenen Proben nicht wundernehmen. In die Tabelle I haben wir aber nur diejenigen aufgenommen, deren vollständige Analyse

Tabelle I. Analysenergebnisse an verschiedenen Proben  
„kristallisierten Bors“ der Modifikation II.

Probe	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$B_1$	
	%	%	%	%	%
<i>Cu</i>	2,38	2,60	16,58	—	—
<i>Al</i>	12,3	12,0	16,85	17,2	17,2
<i>B</i>	84,5	?	64,0	81,1	nicht best
<i>Si</i>	< 0,4	0,5	0,65	—	—
<i>Fe</i>	—	—	0,37	—	—

$A_1$  stammte aus der Fraktion die spez. leichter war als 2,62.

$A_2$  aus der schwereren Fraktion.

1) Strecker, Z. analyt. Chem. 61 (1922) 389.

2) Vgl. etwa J. L. Hague und H. A. Bright, Journ. Res. Bureau of Stand. 21 (1938) 155.

3) R. Berg, »Das o-Oxychinolin«, Stuttgart 1935, bei Enke.



(durch Ausweis von rund 100%) eine innere Sicherheit gewährleistete. Es sei erwähnt, daß wir  $Al$ -Gehalte bis zu 7,3% herunter gefunden haben, die wir — in Unkenntnis des wahren Sachverhaltes — anfänglich auf Analysenfehler zurückführten.

Durch einen gesonderten Versuch überzeugten wir uns deshalb auch davon, daß Zusatz von Borsäure zu einer Aluminiumsulfatlösung unter den von uns eingehaltenen Bedingungen die Fällung des  $Al$  durch  $NH_3$  nicht beeinträchtigt. Im Filtrat der borsäurehaltigen Probe war mittels Oxychinolin ungefällt gebliebenes  $Al$  ebensowenig nachzuweisen, wie im Filtrat der damit versetzten.

Stellen die vorstehenden Werte auch gerade keine besondere analytische Leistung dar, so zeigen sie doch zur Genüge, daß von einer Zusammensetzung  $AlB_{12}$ , entsprechend 17,2%  $Al$  keine Rede sein kann.

Bei  $A_3$  ist der hohe  $Cu$ -Gehalt um so auffälliger, als in Probe B Kristalle genau mit den gleichen Winkeln (vgl. Abschnitt 3) aber vollkommen frei von  $Cu$  vorhanden waren, wie dies auch Biltz und Wülfing gefunden haben. Gegen den Einbau eines so hohen  $Cu$ -Gehaltes in das Gitter spricht, daß beim Aufschließen gewisser Proben A in Alkali geringe Mengen feiner Skelette hinterblieben, die sich zu metallisch glänzenden Flitterchen zerreiben ließen und sehr wohl Einschlüsse der Aluminiumborid-Einkristalle sein konnten.

### 3. Kristallographische und röntgenographische Untersuchung der Modifikation I.

Sie erfolgte an den unter b) des vorigen Abschnitts erwähnten pseudohexagonalen Blättchen, deren eines in Fig. 1 abgebildet ist (mit übertriebener Dickendimension).

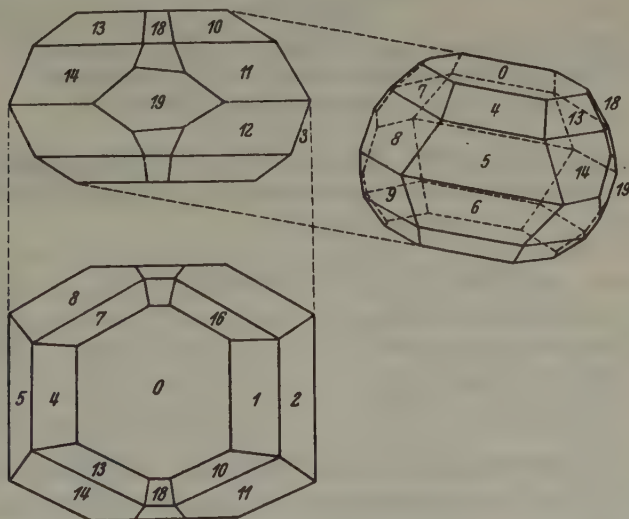


Fig. 1. Kristallform von  $AlB_{12}$ , »graphitartige« Modifikation I.

Ein zweiter Habitustyp unterscheidet sich von dem ersten dadurch, daß durch Verlängerung der Flächen der Zone 0, 1, 2, 4, 5, 6 die prismatische Form mehr betont ist. In der stereographischen Projektion (Fig. 2) korrespondieren die den Flächensymbolen beige-setzten Nummern mit denen in Fig. 1. Die Indizierung wurde erst durchgeführt, nachdem die Weißenberg-Aufnahmen über die Wahl des monoklinen Achsenwinkels entschieden hatten. Wir bezeichnen die anfänglich gewählte Zelle, deren reziprokes Gitter sich als raumzentriert erwies, als »1. Aufstellung«. Es

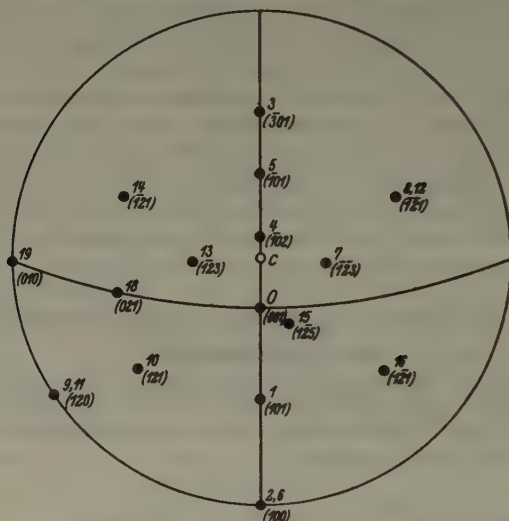


Fig. 2. Flächen an einem Kristall der »graphitartigen« Modifikation I (monoklin) von  $AlB_{13}$  in stereographischer Projektion. Indizierung nach 1. Aufstellung.

seien einige der vermessenen Flächenwinkel mit denen verglichen, die sich aus den ausschließlich röntgenographisch ermittelten Kristallparametern ohne weitere Anpassung ergaben:

#### Flächenwinkel in 1. Aufstellung.

	gef.	ber.		gef.	ber.
(001): (101)	36° 42'	36° 31'	(001): (124)	53° 49'	54° 26'
: (101)	59 57	59 36	: (121)	54 20	54 26
: (021)	57 58	58 52 <sup>1)</sup>	: (121)	72 57	72 45
			: (121)	72 42	72 45

Die Strukturbestimmung erfolgte durch eine Drehkristallaufnahme um [010] (DK 1340) und durch die dazugehörigen Weißenberg-Auf-

1) Schlechtes Signal!

nahmen der Äquator-, I. und II. Schichtlinie (W 1344, 1350, 1339 in Fig. 3, 4 und 5, in denen die relativen Intensitäten (geklammerte Werte) ersichtlich sind). Es ergab sich:

$b = 10,98 \text{ \AA}$  aus DK 1340, ferner aus der Umzeichnung von W 1344 ins reziproke Gitter (Fig. 3).

$$\lambda/a^* = d_{100} = 7,94 \text{ \AA} \quad \lambda/c^* = d_{001} = 8,78 \text{ \AA} \quad \beta^* = 69^\circ 6'$$

Die Umzeichnung von W 1350 (Fig. 4) verlangt nur scheinbar eine Unterteilung der Maschenweiten  $a^*$  und  $c^*$  des rez. Gitters. In Wirklich-

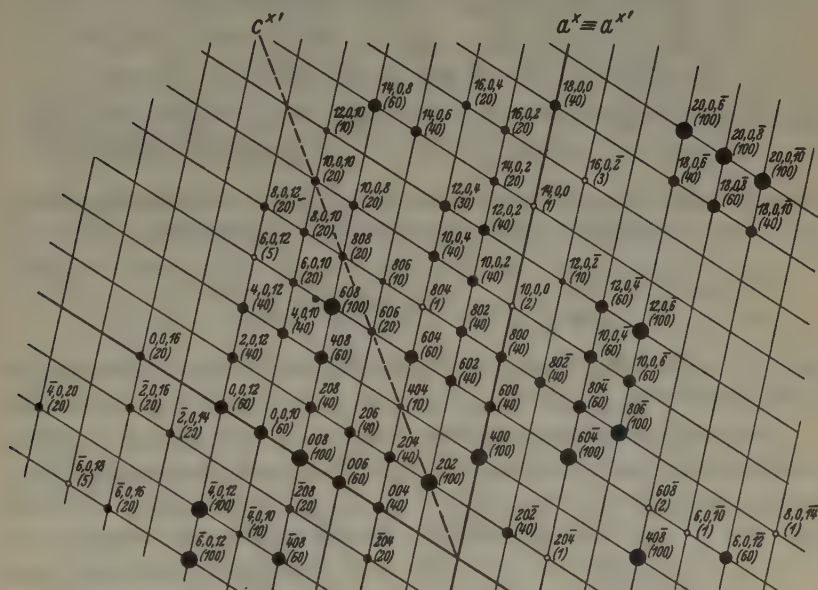


Fig. 3. »Graphitartige« Modifikation I von  $AlB_{12}$ , in 1. Aufstellung indiziert. Umzeichnung nach W. Schneider von W 1344 um  $[010]$  — Äquator.

keit sind die beiden zu den vorgenannten Richtungen parallelen Achsen der Umzeichnung unbelegt (was gleichzeitig Auslöschung von  $(010)$  in ungeraden Ordnungen bedeutet) und aus dem ausschließlichen Auftreten von ungemischten Indizes in den drei Weißenberg-Aufnahmen<sup>1)</sup> ist zu schließen, daß der so gewählte Elementarkörper raumzentriert, der dazugehörige Elementarkörper des ursprünglichen Gitters also allseitsflächenzentriert ist. Seine Abmessungen sind:

1) W 1339, die Aufnahme der II. Schichtlinie (Fig. 5) zeigt wiederum das gleiche Netz wie die Äquatoraufnahme (Fig. 3).

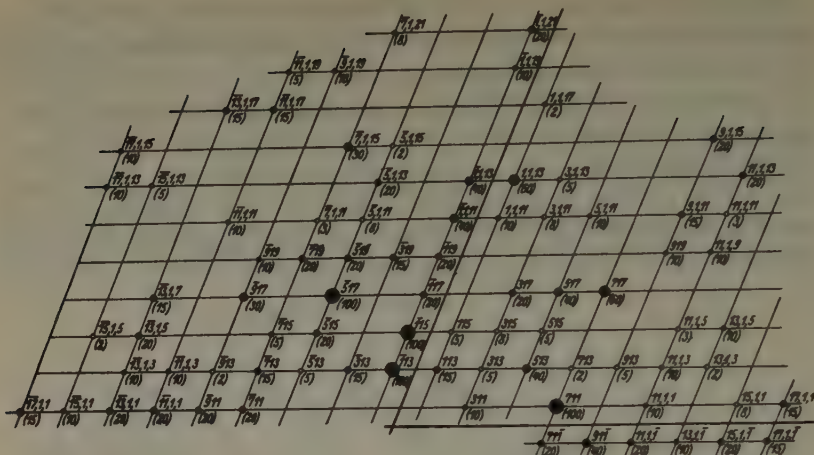


Fig. 4. »Graphitartige« Modifikation I von  $AlB_{12}$ , in 1. Aufstellung indiziert.  
Umzeichnung von W 1350 um  $[010]$ , 1. Schichtlinie.

$$a = d_{100}/\sin \beta = 8,50_5 \text{ \AA}$$

$$b = 10,98 \text{ \AA}$$

$$c = d_{001}/\sin \beta = 9,40 \text{ \AA}$$

$$\beta = 180^\circ - 69^\circ 6' = 110^\circ 54'$$

Auf diesen Elementarkörper wurden die Flächen bei der kristallographischen Vermessung bezogen.

Dieser Elementarkörper ist aber keineswegs der einfachste, sondern muß in den einseitig-flächenzentrierten (»2. Aufstellung«) transformiert

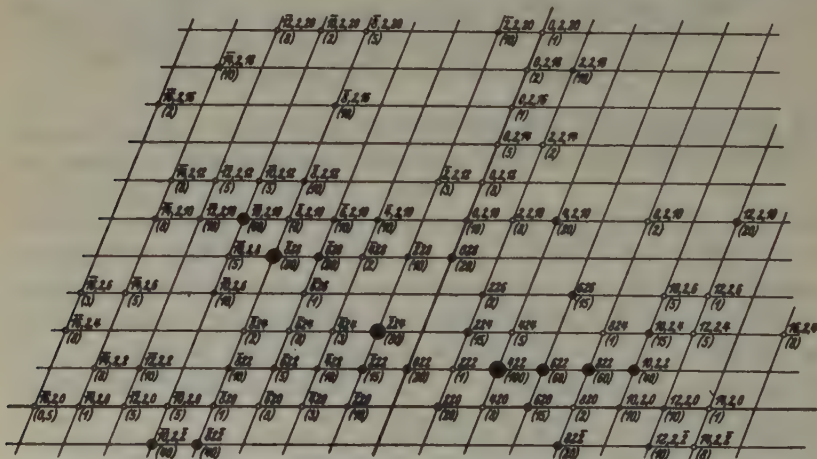


Fig. 5. »Graphitartige« Modifikation I von  $AlB_{12}$ , in 2. Aufstellung indiziert.  
Umzeichnung von W 1339 um  $[010]$ , 2. Schichtlinie.



werden, was mittels der Gleichungen (ungestrichene Symbole 1., gestrichene 2. Aufstellung)

$$a' = a \qquad c' = \frac{c-a}{2}$$

und

$$h' = h \qquad k' = k \qquad l' = \frac{l-h}{2}$$

geschieht.

Demnach gilt für die 2. Aufstellung:

$$\begin{array}{ll} a' = 8,50_5 \text{ \AA} & \beta' = 143^\circ 29' \\ b' = 10,98 \text{ \AA} & V = 410,0 \text{ \AA}^3 \\ c' = 7,37_8 \text{ \AA} & \end{array}$$

Die quadratische Form für  $CuK\alpha$  lautet hierfür:

$$\sin^2 \theta \cdot 10^3 = 30,04 h^2 + 6,38 k^2 + 39,91 l^2 + 55,68 hl.$$

Die Anzahl der Atome im Elementarkörper ergibt sich, wenn wir ein mittleres Atomgewicht 12,06, entsprechend  $AlB_{12}^{(1)}$ , und die etwas niedrigere Dichte nach Biltz (2,54 statt 2,577) einführen zu

$$n = \frac{410,0 \cdot 0,606 \cdot 2,54}{12,06} = 52,3 \sim 52,$$

was mit einem Inhalt von 4 Formelgewichten  $AlB_{12}$  übereinstimmt. Die »diamantartige« Modifikation, die nach N á r a y - S z a b ó (l. c.) 16 Formelgewichte enthält, wäre demnach ein Polymeres der Modifikation I.

Die systematischen Auslöschungen in den Weißenberg-Aufnahmen, die nach Durchführung der angegebenen Indizestransformation zu erkennen sind, zeigen, daß nur die Raumgruppe  $C_{2h}^3 - C 2/m$  oder eine ihrer Untergruppen  $C_s^3 - Cm$  bzw.  $C_3^2 - C 2$  in Frage kommt.

Die Angaben unserer vorläufigen Mitteilung<sup>2)</sup>, die sich auf diese Modifikation bezogen, erscheinen sowohl hinsichtlich der dort vorgenommenen Verdoppelung von  $a$  und  $c$  (in 1. Aufstellung) als auch hinsichtlich der gemutmaßten Abweichung von der Zusammensetzung  $AlB_{12}$  überholt.

#### 4. Kristallographische und röntgenographische Untersuchung der Modifikation II.

Die Kristalle erwiesen sich als tetragonal-pseudokubisch. Die röntgenographische Untersuchung war zunächst an  $A$ -Kristallen durchgeführt worden. Die von uns erst später gemachte, befremdende Erfahrung, daß

1) Die zu geringen zur Verfügung stehenden Probemengen erlaubten keine Analyse.

2) F. Halla und R. Weil, Naturwiss. 27 (1939) 96.

Kristalle trotz anscheinender kristallometrischer Identität ganz verschiedene Zusammensetzung aufweisen, machte es notwendig, den Nachweis der strukturellen Identität noch schärfer zu führen. Wir glauben ihn

Tabelle II. Winkelwerte an Kristallen der Modifikation II bei pseudokubischer Indizierung.

Flächen- winkel	Gefundene Werte			Gef. Werte Wülfing	Ber. Werte <sup>1)</sup>	Indizierung n. Wülfing
	Oktae der <i>A</i>	hexag. Blättch. <i>B</i>	Prismen <i>B</i>			
(111): (111)	70° 36'	70° 44'	70° 48'	70° 57'	70° 51'	(110): (110)
(111): (100)	54° 42'	—	—	—	54° 35'	—
(111): (021)	39° 22'	—	38° 32'	39° 9'	39° 21'	(110): (111)
(111): (111)	—	70° 14'	—	70° 15'	69° 54'	(110): (011)

dadurch erbracht, daß sich die Winkelabmessungen bei *A*- und *B*-Kristallen identisch erwiesen und daß Drehkristallaufnahmen um die [001]-Richtung von beiden Substanzen *A* und *B* vollkommen identisch waren, wie sich am einfachsten durch Übereinanderlegen der Diagramme zeigte.

Die Weißenberg-Aufnahmen zeigten die Notwendigkeit, statt des pseudokubischen einen einfacheren tetragonalen Elementarkörper einzuführen; in der Tab. 2 behalten wir aber noch die pseudokubische Aufstellung bei, um den Anschluß an die älteren Messungen besser hervortreten zu lassen.

In Tab. III sind die beobachteten Flächen sowohl in der pseudokubischen Aufstellung (*hkl*) als auch in der röntgenographischen (*h'k'l'*) indiziert.

Tabelle III. An der Modifikation II beobachtete Flächen.

pseudokub. Aufstellung:	(100)	(010)	(001)	(111)	(111)	(111)	(111)	(021)	(201)
tetragon.	•	(110)	(110)	(001)	(201)	(021)	(201)	(021)	(221)
pseudokub.	•	(511)	(310)	(012)	(75, 23, 1)				
tetragon.	•	(461)	(120)	(112)	(52, 96, 1)				

Die Gitterparameter ergaben sich aus Drehkristallaufnahmen, und zwar nach [001] und [110]<sub>tetr</sub>.

$$\left. \begin{array}{l} c = 14,30 \text{ \AA} \\ a = 10,28 \text{ \AA} \end{array} \right\} \text{ für die tetragonale Aufstellung } (h'k'l'), \text{ wobei}$$

$$h' = h - k$$

$$k' = h + k$$

$$l' = l.$$

Kontrolliert werden die angegebenen Werte durch die aus den

1) Unter Zugrundelegung des röntgenographischen Achsenverhältnisses.

Weißberg-Aufnahmen folgenden Maschenweiten des reziproken Gitters, welche ergaben

$$d_{(001)} = 14,22 \text{ \AA}$$

$$d_{(110)} = 7,16 \text{ \AA} \text{ (statt } 7,25 = 10,28/\sqrt{2}\text{)}$$

Für die pseudokubische Aufstellung wäre

$$c = 14,30 \text{ \AA}$$

$$a = 14,50 \text{ \AA}.$$

Die Weißberg-Aufnahme W 1385 um  $[001]$ -Äquator (Fig. 6) zeigte, daß das ursprüngliche Achsenkreuz um  $45^\circ$  zu drehen ist, wodurch der pseudokubische Charakter verloren geht und eine rein tetragonale Aufstellung resultiert, auf die wir uns oben bereits wiederholt bezogen haben.

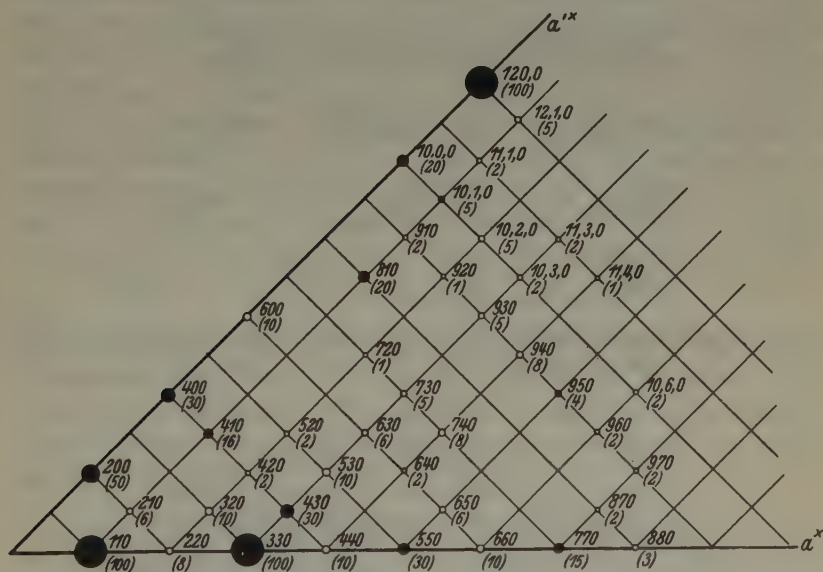


Fig. 6. »Graphitartige« Modifikation II von  $AlB_{12}$ , tetragonal indiziert ( $h'k'l'$ ). Umzeichnung von W 1385 um  $[001]$  — Äquator.

Zusammen mit der Aufnahme um  $[\bar{1}10]$ -Äquator (W 1377 in Fig. 7) gibt W 1385 die Auslöschungsgesetze:

(001) nur in  $4n$ -facher Ordnung vorhanden

(100) » » gerader » »

Diesen Forderungen genügt nur die Raumgruppe  $C_4^6 - I 4_1$  bzw. eine der beiden enantiomorphen Raumgruppen  $D_4^4 - P 4_3 2_1$  bzw.  $D_4^5 - P 4_1 2_1$ , in denen allen nur vier- bzw. achtzählige Punktlagen vorkommen.

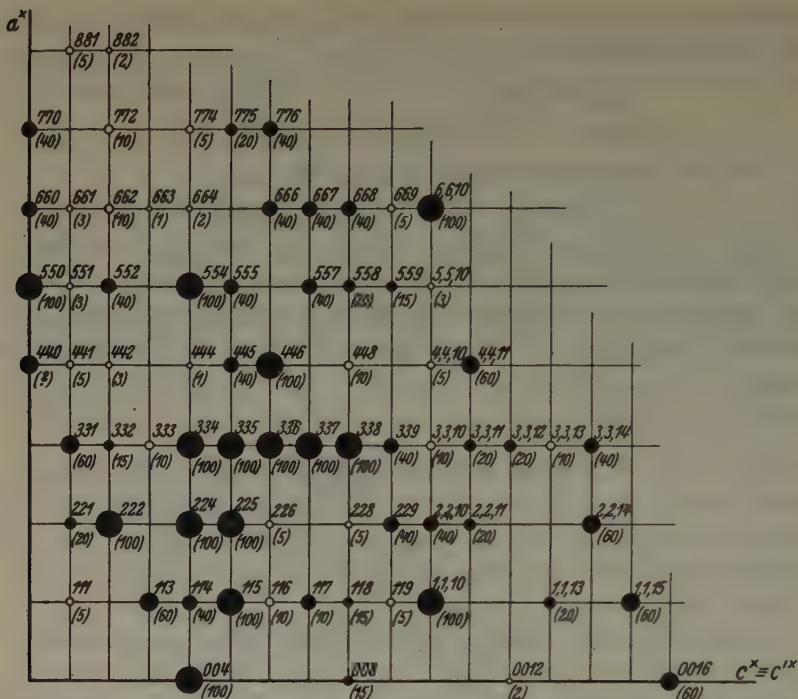


Fig. 7. »Graphitartige« Modifikation II von  $AlB_{13}$ , tetragonal indiziert ( $h'k'l'$ ).  
Umzeichnung von W 1377 um  $[140]$  – Äquator.

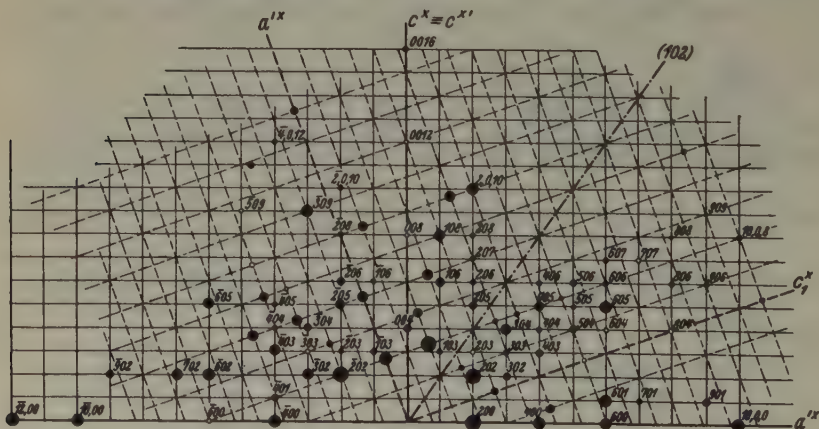


Fig. 8. »Graphitartige« Modifikation II von  $AlB_{13}$ , tetragonal indiziert ( $h'k'l'$ ),  
Zwillingsprisma um Nadelachse. Umzeichnung von W 1393 um  $[140]$  – Äquator.  
Zwillingebene ist  $(102)$ .



Wie schon erwähnt wurde, haben wir auch die prismatischen Kristalle auf ihre Struktur untersucht. Sie gehören ebenfalls der tetragonalen Form an, mit  $[110]_{\text{tetr.}}$  als Nadelachse. Die Umzeichnung der Äquator-Weissenberg-Aufnahme um diese Richtung (W 1393) in Fig. 8 läßt die für diese Kristalle charakteristische Zwillingsbildung nach der Ebene (102) erkennen: die Netze der beiden Zwillingsindividuen (das eine in der Figur voll ausgezogen, das andere strichliert<sup>1)</sup>) werden durch Spiegelung am Fahrstrahl von (102) im reziproken Gitter ineinander übergeführt<sup>2)</sup>.

### 5. Vergleich mit früheren Angaben.

v. Náráy-Szabó (l. c.) hat an den hexagonalen Blättchen der Modifikation II folgende Translationsperioden vermessen: in der Richtung der Blättchennormale  $\tau_n = 25,0 \text{ \AA}$ , in der Blättchenebene 17,64 und 10,26  $\text{\AA}$ . Wir überzeugten uns durch Drehkristallaufnahmen, daß die Normale von Blättchen der Modifikation I keine rationale Gittergerade war, daß aber die entsprechende Richtung bei den Blättchen II, also die Normale auf  $(111)_{\text{kub.}} = (021)_{\text{tetr.}}$  infolge des pseudokubischen Charakters so wenig von der Richtung  $[111]_{\text{kub.}}$  abweicht, daß sie auf dem Diagramm als Drehachse in Erscheinung tritt, mit der Periode  $\tau = 25,1 \text{ \AA}$ , während sich aus der tetragonalen quadratischen Form

$$\tau^2 = (u^2 + v^2) 105,8 + w^2 \cdot 204,7 \quad (1)$$

25,1  $\text{\AA}$  berechnet in bester Übereinstimmung mit dem Wert von Náráy-Szabó und mit unserem. Wir erkennen auch, daß die Periode  $c = 10,26$  dieses Autors mit unserem Wert  $a = 10,26 \text{ \AA}$  identisch ist und daß sein Wert  $a = 17,64$  von unserer Richtung  $[101]_{\text{tetr.}}$  herrührt<sup>3)</sup>, für welche sich 17,62  $\text{\AA}$  berechnet.

### 6. Der Elementarkörper der Modifikation II.

Sein Volum berechnet sich aus den Zellabmessungen zu  $V = 1512 \text{ \AA}^3$ . Mit der Dichte 2,577 und einem mittleren Atomgewicht 12,06, entsprechend der Formel  $AlB_{12}$ , erhielten wir

$$n = \frac{1512 \cdot 2,58 \cdot 0,606}{12,06} = 196,$$

während wir wegen der durch 4 teilbaren Zähligkeiten der in Betracht kommenden Raumgruppen  $13 \cdot 4 \cdot n$  Atome erwarten müßten, eine Forderung, der 16 Formelgewichte  $AlB_{12}$  mit  $16 \cdot 13 = 208$  Atomen zunächst-

1) Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur ein Netz voll indiziert.

2) Vgl. F. Halla, Z. Kristallogr. 82 (1932) 319.

3) Die allerdings nicht in der Blättchenebene (021) liegt.

kommen, was auch mit Rücksicht auf das Ergebnis bei der »diamantartigen« Modifikation nach v. Náray-Szabó plausibel wäre.

Das bedeutet aber letztlich nichts anderes als daß in der Zelle der II. Modifikation  $208 - 196 = 12$  atomare Gitterplätze unbesetzt sind, eine Tatsache, die nach anderweitigen Erfahrungen ( $\alpha$ -AgJ usw.) nicht befremden würde, wenn sie hier nicht mit außerordentlicher Härte, also sehr fester Gitterbindung gepaart wäre. Die Erklärung dürfte darin liegen, daß der Radius des Boratoms sehr klein ist, so daß trotz Verdoppelung des Atomabstandes bei Vorhandensein einer Lücke keine allzugroße Abschwächung der Bindung bewirkt wird. Die von Elektronenbrücken ausgefüllten Lücken dieses homöopolaren Atomgitters<sup>1)</sup> werden sich so verhalten, als ob sie von etwas stärker gelockerten Elektronen besetzt seien; dies würde die an sich (und auch im Vergleich zur »diamantartigen Form) starke Absorption der »graphitartigen« Modifikation erklären. Dieselbe Erklärung scheint auch auf den ganz analogen Fall des Diamanten ausdehnbar; auch hier dürfte die dunkle Färbung der »Carbonados« durch Gitterlücken bewirkt sein; dazu stimmt die durchwegs geringere Dichte der Carbonados gegenüber dem reinen Diamanten sehr gut<sup>2)</sup>.

Die im zweiten Abschnitt erwähnten niedrigen Al-Gehalte bei unverändertem Gitter lassen auf einen nach der B-Seite hin stark erweiterten Homogenitätsbereich des  $AlB_{12}$  schließen; es läßt sich jedoch nicht entscheiden, ob  $AlB_{12}$  eine selbständige intermetallische Phase oder nur ein Al-haltiger Mischkristall des elementaren Bors ist. In ersterem Falle ist natürlich ein kontinuierlicher Übergang zum elementaren Bor ausgeschlossen; das ergibt sich aus der Unmöglichkeit, zwei unabhängige Gitter kontinuierlich ineinander überzuführen und ist phasentheoretisch selbstverständlich: ein selbständiger Schmelzpunkt des reinen Bors würde auf alle Fälle ein inhomogenes Gebiet endlicher Breite bedingen, das sich zwischen  $AlB_{12}$  und B einschöbe. Nimmt man an, daß man es mit dem Gitter des reinen Bors zu tun hat, so ergäbe sich mit 208 Atomen in der Zelle eine Dichte  $\rho = 2,46$ , die nicht unwahrscheinlich wäre.

1) H. G. Grimm, Naturwiss. 27 (1939) 1.

2) R. Brill, H. G. Grimm, C. Hermann und Cl. Peters, Ann. Phys. [5] 84 (1939) 393, finden im Absorptionskoeffizienten der von ihnen untersuchten Diamanten unerklärliche Verschiedenheiten, die ebenfalls auf die von uns angegebene Ursache zurückgehen dürften. Daß Dichteunterschiede dabei fehlen, würde bedeuten, daß die aus dem Gitter getretenen C-Atome in Zwischengitterstellen eintreten.

Es sei noch bemerkt, daß andere Annahmen als die der Gitterlücken nur zu größeren Unverträglichkeiten mit dem Experiment führen. So ist eine Zusammensetzung  $AlB_{11}$  ( $16 \cdot 12 = 192$  Atome in der Zelle) mit theor. 18,5%  $Al$  mit den durch unsere Analysenwerte gezogenen Grenzen unvereinbar. Ebenso wenig ist die Annahme brauchbar, daß wir es mit einem Gitter der Phase  $AlB_{11}$  zu tun hätten mit 1  $B$  je Molekül  $AlB_{11}$  in Zwischengitterstellen, so daß doch wieder  $AlB_{12}$  als Bruttoszusammensetzung resultierte; für die Dichte würde sich dann der unmöglich hohe Wert 2,74 berechnen.

Auf eine Schwierigkeit sei noch hingewiesen. Die Modifikation II besitzt eine Zelle mit  $1512 \text{ \AA}^3$ ; dem würde — auf gleiche Atomzahl umgerechnet — bei Modifikation I das Volum  $4 \cdot 410 = 1640 \text{ \AA}^3$  und bei der »diamantartigen« Form der Wert  $1605 \text{ \AA}^3$  gegenüberstehen. Das Volumverhältnis  $1640/1512 = 1,08$  bedeutet eine 8 proz. Volumverringerung beim Übergang von der einen Modifikation in die andere — ein für eine derartige Umwandlung selten großer Wert — und entspricht angenähert dem Verhältnis der Atominhalte:  $208/196 = 1,06$ . Eigentlich sollte man erwarten, daß beim Auftreten von Fehlstellen im Gitter das Volum der Zelle ungeändert bliebe und nur die Dichte sinke. Hier (bei Modifikation II) dagegen liegt die Sache so, daß mit dem Auftreten der Gitterlücken eine starke Kontraktion der Zelle einhergeht, die sogar einen Dichteanstieg (von 2,577 auf 2,66) bewirkt.

Schließlich haben wir noch unseren Befund mit dem hohen  $Cu$ -Gehalt in Einklang zu bringen, der gelegentlich (vgl. Probe  $A_3$  in Tab. 1) zu beobachten war. Dazu diente folgende Beobachtung: in den Drehkristallaufnahmen von Proben  $A$  (II) überlagerten sich dem eigentlichen Diagramm Debye-Scherrer-Linien, die wegen ihres verschiedenen Charakters — die einen waren in Punkte aufgelöst, die anderen gleichmäßig verschmiert — zumindest zwei verschiedenen Substanzen zugeordnet werden mußten. Eine gesonderte Pulveraufnahme von der eingangs erwähnten Legierung mit 76,9%  $Cu$  und 22,2%  $Al$  zeigte sich als identisch mit den »gekörnnten« Linien. Wir haben daher von

0,261 g-Atomen	$Cu$
0,624     »	$Al$
5,41       »	$B$ ,

die in 100 g von Probe  $A_3$  enthalten sind das ganze  $Cu$  und die damit gekoppelte Menge von 0,173 g-Atomen  $Al$  abzuziehen und es hinterbleiben 0,451 g-Atome  $Al$  und 5,41 g-Atome  $B$ , was recht genau dem Verhältnis 1 : 12 entspricht.

Die erwähnten Pulverlinien lassen auf eine gewisse Orientierung der *Cu-Al*-Legierung beim Wachstum schließen. Die ausgeschmierten Linien ließen sich halbwegs nach der quadratischen Form für die monokline Modifikation I indizieren.

### Zusammenfassung.

1. Bei der »graphitartigen« Form des »kristallisierten Bors« sind röntgenographisch zwei Modifikationen zu unterscheiden, deren Dichte, Kristallform, Gitterparameter und Raumgruppe bestimmt wurde, eine monokline (I) und eine tetragonale (II).

2. Die Analysenergebnisse lassen sich mit der Strukturanalyse nur in Einklang bringen durch die Annahme eines Gitters mit einer beträchtlichen Zahl von Gitterlücken.

3. Diese Tatsache wirft ein Licht auf die Verhältnisse bei den schwarzen Diamanten (»Carbonados«).

4. Das  $AlB_{12}$  besitzt einen nach der Seite des *B* erweiterten Homogenitätsbereich.

Wien, im Mai 1939.

Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule,  
Röntgenabteilung.

Eingegangen am 25. Mai 1939.

---



# Röntgenographische Untersuchung der Mischkristallreihe Karnallit-Bromkarnallit.

Von K. R. Andreß und O. Saffe, Darmstadt.

(Aus dem Chem.-techn. und elektrochem. Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.)

Das unter dem Namen Karnallit wohlbekannte und technisch wichtige Salz der Formel  $KMg(H_2O)_6Cl_3$  bildet mit dem analogen Bromid eine Mischkristallreihe, die als ein Fall von Isotrimorphie bezeichnet werden kann, da insgesamt drei feste Phasen verschiedenen Gitterbaus vorkommen. Kristallographisch und in bezug auf die Gleichgewichtsverhältnisse ist diese Mischkristallreihe bereits von Boeke<sup>1)</sup> untersucht worden. Danach sind bei einem Gehalt von

- 0—12,2 Atomprozent *Br* rhombisch-pseudohexagonale,
- 12,2—85 Atomprozent *Br* echt tetragonale,
- 85 —100 Atomprozent *Br* rhombisch-pseudotetragonale

Mischkristalle beständig.

Von gewöhnlichem Karnallit  $KMg(H_2O)_6Cl_3$  liegen Strukturuntersuchungen von Leonhardt<sup>2)</sup> vor, die sich auf die Bestimmung des Elementarkörpers und der Raumgruppe beschränken, die wir im wesentlichen bestätigen konnten (Tab. 3). Die weitere Strukturaufklärung, die auch im Rahmen dieser Arbeit ursprünglich beabsichtigt war, stößt wegen der großen Elementarzelle bei dem Mangel an geeigneten Isomeren auf Schwierigkeiten. Dagegen bietet die Analyse der echt tetragonalen Mischkristalle, welche die zwischen 12 und 85% Brom stabile Phase bilden, wesentlich kleinere Schwierigkeiten. Mit ihr beschäftigt sich in der Hauptsache vorliegende Arbeit.

## Herstellung der Kristalle.

Zur Herstellung der Kristalle wurden Mutterlaugen verwendet, welche die beiden Bestandteile des Karnallits Kaliumhalogenid und Magnesiumhalogenid im molekularen Verhältnis 1 : 7 enthielten. Zur Erzielung eines bestimmten Verhältnisses Chlor zu Brom im Mischkristall wurden die Beobachtungen von Boeke<sup>1)</sup> herangezogen, wonach die Verteilung der beiden Halogene im Kristall und in der Lösung durch folgenden Zusammenhang gegeben ist:

1) Boeke, Z. Kristallogr. 45 (1908).

2) J. Leonhardt, Kali 24 (1930) 226; Zentralbl. f. Min. (1927) A 384.

Tabelle I.

Atomprocente Brom		Atomprocente Brom	
Lösung	Kristall	Lösung	Kristall
8,5	2,57	56,6	55,3
20,1	6,94	67,8	70,0
27,8	12,0	77,0	81,3
39,3	27,6	85,1	91,9
47,2	40,6		

Die auf diese Weise gewonnene ungefähre Kenntnis der analytischen Zusammensetzung der Mischkristalle wurde später durch Heranziehung von experimentell bestimmter Dichte und Elementarkörpervolumen verbessert. Alle zu den Röntgenaufnahmen verwendeten Kristalle außer denen des Rubidium- und Ammonkarnallits wurden wegen ihrer starken Zerfließlichkeit in Röhrchen aus Lindemannglas eingeschlossen.

### Bestimmung der Elementarkörpermaße.

Die Strukturbestimmung ist auf Drehkristall- und Röntgengoniometeraufnahmen mit  $Cu$ - $K$ -Strahlung aufgebaut. Wegen der eigentümlichen Änderung der Gittermaße in Abhängigkeit vom Bromgehalt, war es notwendig, die Gitterkonstanten mit größter Genauigkeit zu vermessen.

Es wurden so dünne Kristallnadelchen verwendet, daß die Reflexe mit höherem Glanzwinkel in Doppelpunkte von  $Cu K_{\alpha_1}$  und  $Cu K_{\alpha_2}$  herrührend aufgespalten waren, so daß sie unter Verwendung der genauen Wellenlänge des  $K_{\alpha}$ -Dubletts zur Bestimmung der Elementarzelle herangezogen werden konnten. Um möglichst viele Fehlerquellen bei der Vermessung der Diagramme auszuschließen, wurden diese Reflexe außerdem auf die benachbarte Kante des Goniometerwagens bezogen, der sich infolge der Streustrahlung als scharfer Rand auf dem Film abbildete. Der Glanzwinkel des Bezugsrandes selbst wurde aus einer Eichaufnahme von dünnem Aluminiumdraht gewonnen.

Die Bestimmung des Chlor- und Bromgehaltes der zur Röntgenuntersuchung benutzten Einzelkristalle auf dem üblichen analytischen Wege ist unmöglich. Es wurde deshalb die experimentell bestimmbare Dichte im Verein mit den Elementarkörpermaßen für diesen Zweck herangezogen. Die Dichtebestimmung wurde unter Beachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln durchgeführt. Die nach der Schwebemethode erhaltenen Werte waren nämlich zuerst großen Schwankungen unterworfen, weil die Wasserhaut der Kriställchen die Resultate fälschte. Erst als die Bestimmungen bei Gegenwart von scharf getrocknetem Silicagel vorgenommen wurden, bekamen wir zuverlässige Werte.

Die Elementarkörpermaße der Mischkristalle sind in Tabelle II zusammengestellt. In Tabelle III sind der Vollständigkeit halber auch die Elementarkörpermaße von Rubidium-, Ammon- und Bromkarnallit sowie von

Tabelle II.

Bez. d. M. K.	Elementarzelle			Z	Dichte exp.  ± 0,0005	Atomproz. Brom	
	a-Achse Å	c-Achse Å	c-a/2 Å			ber.	nach Boeke
	± 0,004	± 0,002					
I	13,51 <sub>9</sub>	6,77 <sub>5</sub>	0,015	4	2,011 <sub>8</sub>	74,7	77
II	13,49 <sub>9</sub>	6,76 <sub>7</sub>	0,01 <sub>7</sub>	4	1,963 <sub>8</sub>	66,8	69
III	13,44 <sub>2</sub>	6,74 <sub>2</sub>	0,02 <sub>7</sub>	4	1,913 <sub>2</sub>	56,7	59
IV	13,37 <sub>0</sub>	6,71 <sub>3</sub>	0,02 <sub>8</sub>	4	1,847 <sub>2</sub>	43,5	48
V	13,33 <sub>9</sub>	6,69 <sub>8</sub>	0,02 <sub>9</sub>	4	1,788 <sub>2</sub>	33,7	32
VI	13,30 <sub>2</sub>	6,68 <sub>5</sub>	0,03 <sub>4</sub>	4	1,703 <sub>0</sub>	20,4	20

Tabelle III.

Formel	Elementarkörper			Dichte	Z	Bemerkungen
	a	b	c			
<i>KMg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>Br<sub>3</sub></i>	13,59 <sub>0</sub>	6,79 <sub>6</sub>	6,80 <sub>8</sub>	2,134	2	Schwach mkl.
<i>RbMg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub></i>	13,30	6,65	6,62	1,79	2	Schwach mkl.
<i>NH<sub>4</sub>Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub></i>	13,30	6,66	6,68	1,46	2	Schwach mkl.
<i>KMg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub></i>	9,54	16,02	22,52	1,602	12	D <sub>2</sub> h <sup>4</sup> , Pban pseudohexagonal <sup>1)</sup>

gewöhnlichem Karnallit enthalten. Die drei ersten Salze sind der in dieser Arbeit behandelten tetragonalen Modifikation im Aufbau weitgehend ähnlich, mit dem Unterschied, daß die Elementarkörper nur halb so groß sind. Der Umstand, daß sie schwach monoklin oder triklin kristallisieren, macht sie für die genaue Auswertung ungeeignet. Der gewöhnliche Karnallit zeigt, wie bekannt, rhombisch-pseudohexagonalen Charakter. Von ihm wurde Elementarkörper und Raumgruppen neu bestimmt.

Fig. 1 stellt die Veränderung der Gittermaße in Ab-

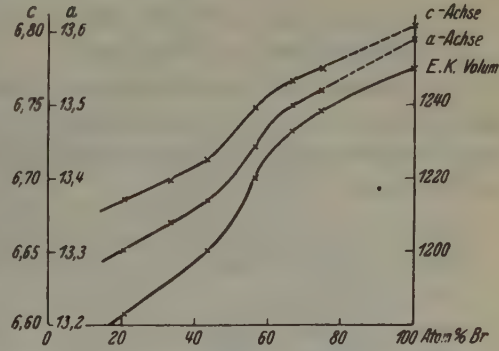


Fig. 1. Veränderung der Gittermaße mit der Zusammensetzung der Mischkristalle.

1) Läßt man das Auslöschungsgesetz gelten: (*h*0*l*) ausgelöscht wenn *h* + *l* ungerade, so kommt man zu der von Leonhardt angegebenen Raumgruppe *V<sub>h</sub><sup>6</sup>* — *Pbnn*. Tatsächlich sind jedoch einige schwache Reflexe (*h*0*l*) ungerader Indexsumme vorhanden, so daß die Raumgruppe *V<sub>h</sub><sup>4</sup>* — *Pban* zu Recht besteht.

hängigkeit vom Brom- und Chlorgehalt der Mischkristalle dar. Auch die entsprechenden Werte für den reinen Bromkarnallit wurden bei der Kurven-darstellung berücksichtigt. Im Gebiet niederen Bromgehaltes zeigen beide Gitterkonstanten zunächst einen normalen linearen Anstieg bis etwa in die Gegend von 50 Atomprozent. Hier vergrößert sich die Nei-gung beider Kurven fast sprunghaft, um schließlich oberhalb 67% *Br* annähernd zu der anfänglichen Steigung zurückzukehren. Der anfänglich merkbare Längenunterschied von *a*- und *c*-Achse wird mit zunehmendem Bromgehalt geringer. Eine Erklärung dieser eigenartigen Erscheinung geben wir später.

### Raumgruppe.

Lauesymmetrie um die tetragonale Achse:  $C_4$

Systematische Auslöschungen: (*h k 0*) ausgelöscht, wenn *h* + *k* un-gerade.

Charakteristische Raumgruppe:  $C_{4h}^3 - P 4/n$ .

Hier muß erwähnt werden, daß die Lauesymmetrie  $C_4$ , welche der vorstehen-den Raumgruppenermittlung zugrunde gelegt wurde, nicht über die ganze Misch-kristallreihe dieselbe bleibt. Bei einem bestimmten Mischungsverhältnis, und zwar bei einem Bromgehalt von ungefähr 67 Atomprozenten tritt die Laue-symmetrie  $C_{4v}$  auf, was auf die höhersymmetrische Raumgruppe  $D_{4h}^7 - P 4/nmm$  hindeutet. Wir beschränken uns jedoch der Allgemeinheit halber darauf, unseren weiteren Betrachtungen zunächst die niedriger symmetrische Raumgruppe  $C_{4h}^3$  zu-grunde zu legen.

### Bestimmung der Atomlagen.

A. Lage von  $Mg^{++}$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$  bzw.  $Br^-$ .

#### 1. Einschränkung der Punktlagen.

Aus Gründen der Raumerfüllung und der elektrostatischen Ladungs-verteilung ergibt sich im Verein mit den Forderungen des Raumsystems verhältnismäßig leicht folgende wahrscheinliche Anordnung der Kationen und Anionen:

4  $Mg^{++}$  in e)  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ ;  $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$ ;  $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$ ;  $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$ ;  $C_i$

2  $K_I^+$  in a) 000,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ;  $S_4$

2  $K_{II}^+$  in c)  $0\frac{1}{2}z$ ,  $\frac{1}{2}0\bar{z}$ ;  $C_4$ , wobei  $z \sim 0$

2  $Hal_I$  in b)  $00\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ;  $S_4$

2  $Hal_{II}^+$  in c)  $0\frac{1}{2}z$ ,  $\frac{1}{2}0\bar{z}$ ;  $C_4$ , wobei  $z \sim \frac{1}{2}$

8  $Hal_{III}^+$  in g)  $xyz$  usw., wobei  $x \sim 0$ ,  $y \sim \frac{1}{2}$

8  $H_2O_I$  in  $xyz$ ; 8  $H_2O_{II}$  in  $xyz$ ; 8  $H_2O_{III}$  in  $xyz$

in allgemeiner Lage das  $Mg$ -Ion umgebend.

In Fig. 2 ist diese Anordnung in der Projektion nach [001] schema-tisch wiedergegeben. Fig. 3 stellt als Schnitt der (100)-Ebene die Seiten-



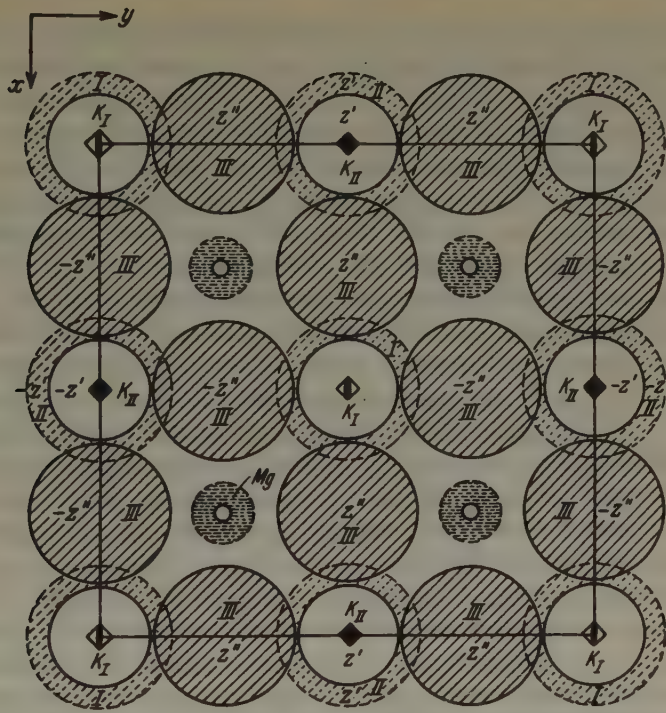


Fig. 2. Elementarkörper mit Atomlagen außer  $H_2O$ .  
Projektion auf die Ebene (001).

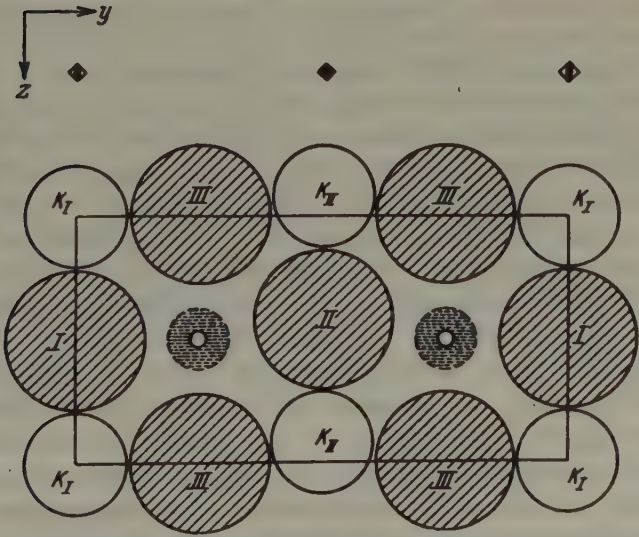


Fig. 3. Elementarkörper mit Atomlagen außer  $H_2O$ . Schnitt durch die Ebene (100).

ansicht des Elementarkörpers dar. In beiden Fällen ist von der Wiedergabe der  $H_2O$ -Moleküle, die man sich um das Magnesiumion angeordnet denken muß, abgesehen worden. Aus Fig. 2 erkennt man, daß kaum Raum zur Auswirkung der  $x$ ,  $y$ -Parameter der  $Hal_{III}$  vorhanden ist. Dagegen geht aus Fig. 3 hervor, daß die  $z$ -Werte von  $K_{II}$  und  $Hal_{II}$  eine merkbliche Abweichung von der symmetrischen Lage bewirken können. Die Verschiebung von  $K_{II}$  und  $Hal_{II}$  muß wegen ihrer benachbarten Lage sehr nahe gleich groß sein. Die Zeichnungen geben bereits die Anordnung wieder, wie sie sich aus den Intensitäten ergibt. Sieht man vorläufig vollständig von der Anordnung der Kristallwassermoleküle ab und läßt Kationen und Anionen streng rationale Lagen annehmen, so würde die  $a$ -Kante der Elementarzelle nur halb so lang und gleich  $c$  werden. Als Hauptkennzeichen der Struktur läßt sich also schon jetzt die große Ähnlichkeit mit dem echt kubischen Perowskit-Typ erkennen. Fig. 2 läßt dies besonders deutlich werden, da hier alle drei  $z$ -Parameter nicht zum Ausdruck kommen, und die  $x$ ,  $y$ -Parameter der Halogene III, wie oben erwähnt, zu Null angenommen werden können.

## 2. Bestimmung der Parameter von $K_{II}$ , $Hal_{II}$ und $Hal_{III}$ .

Neben dem pseudokubischen Charakter der Kristalle, der naturgemäß eine verhältnismäßig leicht zu übersehende Regelmäßigkeit der Intensitäten der Diagramme mit sich bringt, kommt noch ein anderer Umstand der Ermittlung der Parameter von  $K_{II}$ ,  $Hal_{II}$  und  $Hal_{III}$  zustatten: Alle Weißenberg-Aufnahmen mit der  $c$ -Richtung als Drehachse lassen etwa vom Glanzwinkel  $40^\circ$  an aufwärts eine starke Abnahme der Zahl der Reflexe erkennen. Es fallen nämlich die bei niederem Glanzwinkel an sich schwachen Interferenzen aus, die einen Elementarkörper mit vier Formelgewichten bedingen, so daß die bei hohen Winkeln auftretenden Reflexe nur auf den kleineren Elementarkörper mit einem Formelgewicht hindeuten. Außerdem zeigt die Gesamtheit der höheren Ordnungen die Lauesymmetrie  $C_{4v}$ . Dies ist offenbar auf die mit steigendem Glanzwinkel stark absinkende Streukraft des Wassers zurückzuführen, welches hier infolge der Wärmebewegung nicht mehr zur Wirkung kommt. Man kann somit bei der Diskussion der hochindizierten Flächen den Einfluß der Kristallwassermoleküle vernachlässigen, ohne einen nennenswerten Fehler zu begehen. Die geringere Symmetrie der Struktur und die damit zusammenhängende Vervierfachung der Elementarzelle ist also offenbar nur der Wirkung der Kristallwassermoleküle zuzuschreiben. In unserem Falle gelang es deshalb, die fünf Parameter des Kationen- und Anionengerüsts unabhängig von der Lage der  $H_2O$ -Moleküle recht genau zu bestimmen. Um-

gekehrt war es dann auch möglich, unter Heranziehung der Reflexe mit niedrigem Glanzwinkel einen ungefähren Anhalt über die Lage des Kristallwasserkomplexes zu gewinnen. Die näheren Einzelheiten der Parameterbestimmung sind hier, da sie zu weit führen würden, übergangen. Sie sind in der gleichnamigen Dissertation des einen von uns enthalten. Es seien deshalb nur die wichtigsten Belege für die Bestimmung angeführt.

Von vornherein war natürlich damit zu rechnen, daß die Parameter irgendwie abhängig seien vom Brom- bzw. Chlorgehalt der Mischkristalle. Es wurde deshalb die Parameterbestimmung zuerst nur an einer Mischkristallsorte (I) durchgeführt. Später stellte sich dann heraus, daß die Parameter von der Zusammensetzung der Mischkristalle innerhalb der Fehlerquellen der Bestimmung nicht beeinflußt werden.

Hier war noch mit einer anderen Schwierigkeit zu rechnen: Da die Halogene in den Mischkristallen kristallographisch verschiedene Lagen einnehmen, so war von vornherein neben der rein statistischen Verteilung, die im Durchschnitt die Plätze von  $\text{Hal}_I$ ,  $\text{Hal}_{II}$  und  $\text{Hal}_{III}$  mit Atomen gleicher Streukraft besetzt eine mehr oder weniger geordnete Verteilung der Chlor- und Bromionen in bezug auf diese Gitterplätze möglich. Da die statistische Verteilung in Mischkristallen die Regel bildet, wurde sie auch hier den Rechnungen zugrunde gelegt. Der Beweis für diese Annahme konnte dann nach Bestimmung der Lage des Kristallwasserkomplexes geführt werden.

#### a) Bestimmung von $x_{\text{Hal}_{III}}$ und $y_{\text{Hal}_{III}}$ .

Am einfachsten gestaltet sich die Bestimmung der Parameter  $x$  und  $y$  der 8 Halogene der dritten Sorte, für welche nach Fig. 2 Werte nahe bei  $x = 0$  und  $y = \frac{1}{4}$  in Frage kommen. Aus der Zeichnung ergibt sich folgende Alternative: Werden die rationalen Lagen eingehalten, so läßt sich — immer vom Einfluß der Kristallwassermoleküle abgesehen — eine Halbierung der Elementarkörperkante  $a$  durchführen, im anderen Falle besteht die beobachtete Länge von  $a = 13,5 \text{ \AA}$  auch ohne Berücksichtigung der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle zu Recht. Nach der auf S. 456 erwähnten Eigenart der  $(hk0)$ -Diagramme können also von den 8 Halogenen der dritten Sorte nur die rationalen Lagen in der  $x$ - und  $y$ -Richtung eingenommen werden.  $x_{\text{Hal}_{III}} = 0$ ;  $y_{\text{Hal}_{III}} = \frac{1}{4}$ .

#### b) Bestimmung von $z_{K_{II}}$ und $z_{\text{Hal}_{II}}$ .

Da die  $z$ -Verschiebungen von  $K_{II}$  und  $\text{Hal}_{II}$  nach Fig. 3 eng miteinander gekoppelt sind, ist es für die Auswertung erlaubt und zweckmäßig, beide Parameter neu zu definieren und durch einen gemeinsamen

Wert  $z'$  auszudrücken:  $z_{KII} = 0 + z'$ ;  $z_{HalIII} = \frac{1}{2} + z'$ . Zur unabhängigen Bestimmung von  $z'$  stehen eine Anzahl Flächen zur Verfügung. In Fig. 4

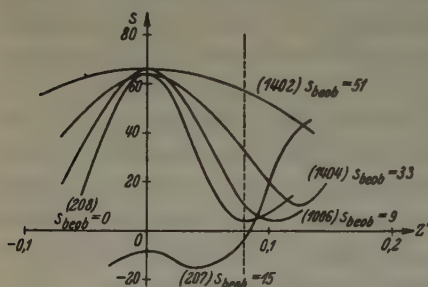


Fig. 4. Bestimmung des Parameters  $z'$ .

visuellen Schätzung bestimmten  $S$ -Werte in Abhängigkeit von  $z'$  aufgetragen. Für  $z'$  ergibt sich danach der Wert  $z' = +0,08 \pm 0,01$ ;  $z_{KII} = +0,08$ ;  $z_{HalII} = +0,58$ .

c) Bestimmung von  $z_{HalIII}$ .

In ähnlicher Weise wie  $z'$  kann auch der  $z$ -Wert von  $HalIII$  (in Fig. 5 und 6 mit  $z''$  bezeichnet) bestimmt werden. Allerdings geht in diesem Falle der Wert von  $z'$  in die Bestimmung ein. Während für  $z'$  die Fehlergrenze ziemlich hoch ist, ist sie hier wegen der großen Streukraft der acht Halogenatome wesentlich kleiner. Aus Fig. 5 und 6 ist zu entnehmen,

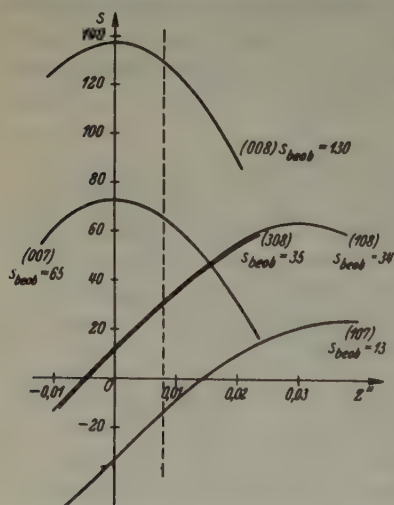


Fig. 5. Bestimmung des Parameters  $z''$ .

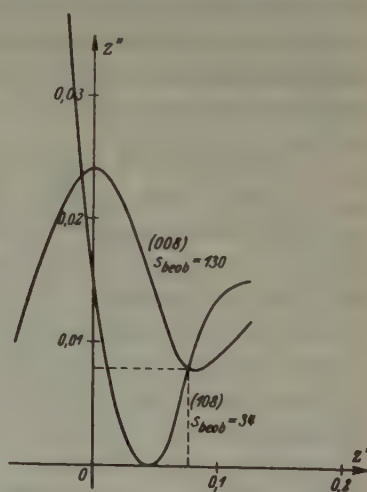


Fig. 6. Gleichzeitige Bestimmung der Parameter  $z'$  und  $z''$ .

daß nur der Parameter  $z_{HalIII} = +0,008 \pm 0,001$  mit den Intensitäten in Einklang zu bringen ist.

Zur Kontrolle der bisher gefundenen Ergebnisse, die Anordnung des



Kationen- und Anionengerüsts betreffend, ist in Tabelle IV der Vergleich der gefundenen und berechneten Intensitäten einiger hochindizierter Flächen,  $>50^\circ$ , enthalten.

Tabelle IV.

Reflex	Intensität		Reflex	Intensität	
	berechnet $S^2L \cdot 10^{-2}$	beobachtet		berechnet $S^2L \cdot 10^{-2}$	beobachtet
(208)	0,2	0	(1304)	32	ss
(207)	0,2	sss	(4401)	1	sss
(1006)	1,8	sss	(1403)	2,5	sss
(1404)	20	s	(1501)	0,13	0
(1402)	42	s	(1502)	13	sss
(008)	316	sst	(1503)	0,3	0
(108)	20	s	(1601)	78	ss
(007)	50	s-m	(1602)	810	sst
(107)	2,3	sss	(1141)	0,1	0
(308)	23	s	(2111)	0,1	0
(307)	2,0	sss	(2141)	295	sst
(407)	45	s	(3131)	0	0
(408)	381	sst	(3141)	0,1	0
(507)	1,7	0	(4131)	0,1	0
(508)	23	ss	(4141)	1,2	0
(606)	1,5	fast 0	(5131)	0	0
(607)	0,5	0	(5141)	0,1	0
(706)	22	sss	(6121)	0,5	sss
(707)	2,5	sss	(6131)	0,1	0
(806)	280	sst	(6141)	215	sst
(807)	44	s	(7121)	0,1	0
(905)	0,2	0	(7131)	0	0
(906)	27	s	(8111)	0,1	0
(1005)	3	sss	(8121)	55	ss
(1104)	26	s	(9101)	0,1	0
(1105)	0,2	0	(9111)	0	0
(1106)	37	s	(9121)	0,1	0
(1203)	40	s	(1091)	0,1	0
(1204)	404	sst	(10101)	291	sst
(1205)	44	ss	(1201)	47	s
(1301)	0,2	0	(1301)	0,1	0
(1302)	11	sss	(1401)	1,0	0
(1303)	0,3	0			

### 3. Bestimmung der Anordnung des Kristallwasserkomplexes.

Von vornherein war bei der Bestimmung der Anordnung der Kristallwassermoleküle mit der Möglichkeit zu rechnen, daß ihre Lage irgendwie von der Zusammensetzung der Mischkristalle abhängt, worauf die inner-

halb der Mischkristallreihe stark wechselnde Intensität einzelner niedrig indizierter Flächen hinzudeuten schien. Es wurden deshalb auch hier vorläufig die Betrachtungen auf die Mischkristalle ein und derselben Zusammensetzung (75% *Br*) beschränkt.

Für die Unterbringung der Kristallwassermoleküle steht, wie aus Fig. 2 und 3 hervorgeht, der freie Raum um jedes Magnesiumion zur Verfügung. Da in der Zelle 24  $H_2O$ -Moleküle, aber nur achtzählige Lagen mit drei Freiheitsgraden vorhanden sind, teilen wir auf in  $3 \times 8 H_2O$ , und zwar in  $H_2O_I$ ,  $H_2O_{II}$ ,  $H_2O_{III}$ . Auf diese Weise werden die in Symmetriezentren befindlichen *Mg*-Ionen von je sechs  $H_2O$ -Molekülen umgeben, welche wieder in drei voneinander unabhängige Gruppen von je zwei gegenüberstehenden  $H_2O$ -Partikeln zerfallen. Die Anordnung des  $H_2O$ -Komplexes wird also durch 9 Parameter beschrieben. Es gelingt natürlich nicht, diese allein aus Reflexintensitäten in der üblichen Weise abzuleiten. Wir haben deshalb versucht, aus Raumerfüllungsbetrachtungen unter Kontrolle der Intensitäten ein Bild von der Anordnung zu bekommen.

Aus Fig. 2 und 3 erkennt man leicht, daß der für die Unterbringung der sechs  $H_2O$ -Moleküle zur Verfügung stehende Raum hinter den Seitenmitten des pseudokubischen Elementarkörpers so reichlich bemessen ist, daß eine Einschränkung der Parameter ohne spezielle Annahmen über die Nachbarschaftsverhältnisse auf Schwierigkeiten stößt. Eine wesentliche Einschränkung gelingt jedoch, wenn man folgende plausible und begründete Annahmen macht:

1. Die Bindung der Wasserdipole von dem Wirkungsradius 1,3 — 1,4 Å geschieht so, daß deren negativ geladener Teil also der Sauerstoff dem *Mg*-Ion mit dem Wirkungsradius 0,78 Å zugewendet ist, während die beiden positiven *H*-Kerne an je einem Halogen verankert sind<sup>1)</sup>.

2.  $H_2O_I$  ist in der Lücke oberhalb bzw. unterhalb des *Mg*-Ions angeordnet zu denken, jedoch so, daß es gleichzeitig zwei der  $Hal_{III}$  berührt. Dadurch kommt es sozusagen in die (110)-Ebene des pseudokubischen Elementarkörpers zu liegen. Analoges gilt für die  $H_2O_{II}$  und  $H_2O_{III}$ , die in den seitlichen Lücken der kleinen Elementarzelle Platz finden (Fig. 8).

Diese Forderungen lassen immer noch eine große Zahl von Kombinationen für die Parameterwahl zu. Eine weitere Einschränkung kann unter Berücksichtigung folgender einleuchtender Gesichtspunkte getroffen werden:

1) K. R. Andreß u. J. Gundermann, Z. Kristallogr. 87 (1934) 345; K. R. Andreß u. C. Carpenter, Z. Kristallogr. 87 (1934) 446.

3. Die  $H_2O_{II}$  und  $H_2O_{III}$  nehmen solche Lagen ein, daß sie die durch den Parameter  $z'$  des  $Hal_{II}$  erweiterten seitlichen Lücken der Fig. 3 besetzen. Es wird also angenommen, daß das Ausweichen von  $Hal_{II}$  und  $K_{II}$  im Sinne von  $z'$  durch die Einlagerung eines  $H_2O$ -Moleküls zustande kommt.

4. Die sechs  $H_2O$ -Moleküle eines Komplexes streben nach möglichst gleichmäßiger Anordnung, d. h. sie suchen die Gestalt eines möglichst regelmäßigen Oktaeders anzunehmen.

Unter diesen Voraussetzungen lassen sich — immer unter Kontrolle durch die Intensitäten — folgende wahrscheinlichen Parameter für die Kristallwassermoleküle der bromreichen Mischkristalle *I* (75% *Br*) angeben:

$$\begin{array}{lll} H_2O_I : x = 0,30, & y = 0,30, & z = 0,78 \\ H_2O_{II} : x = 0,29, & y = 0,40, & z = 0,58 \\ H_2O_{III} : x = 0,09, & y = 0,22, & z = 0,58 \end{array}$$

In Tabelle V bringen wir eine Zusammenstellung der Intensitäten der niedrig indizierten Flächen der Zone ( $h k 0$ ) wie sie sich unter Berücksichtigung obiger Parameter ergeben. Es ist nur eine geringe Anzahl von Reflexen berücksichtigt worden. Da eine restlos genaue Übereinstimmung schwer zu erreichen ist, haben wir davon abgesehen, weitere Mühe auf die sichere Parameterbestimmung des Kristallwasserkomplexes zu verwenden, insbesondere da sich die weiteren Ergebnisse dieser Arbeit auch ohne genaue Kenntnis dieser Parameter gewinnen lassen.

Tabelle V.

$(hkl)$	$\vartheta$	$S_{\text{ber.}}$	$I_{\text{beob.}}$	$(hkl)$	$\vartheta$	$S_{\text{ber.}}$	$I_{\text{beob.}}$
(110)	5,5	+ 4	sss	(350)	20,0	— 42	s
(200)	7,3	+ 55	s	(530)	20,0	— 12	ss
(220)	10,0	— 9	ss	(620)	21,8	+ 54	m-s
(130)	11,0	— 10	sss	(260)	21,8	— 26	ss
(310)	11,0	— 13	0	(640)	25,0	+ 96	s
(330)	14,7	+ 27	s	(460)	25,0	+ 70	s-m
(420)	15,6	+ 87	m	(600)	20,8	+ 71	s-m
(240)	15,6	+ 194	st	(550)	24,5	+ 39	ss
(150)	17,5	+ 30	ss	(660)	29,5	+ 12	0
(510)	17,5	— 2	0				

### Zum Verständnis der höheren Symmetrie der Mischkristalle mit 67% Brom.

Wie früher erwähnt, zeigen die Röntgengoniometeraufnahmen der Mischkristalle mit steigendem Gehalt an Brom eine deutliche Intensi-

tätsveränderung gewisser Reflexe. Beim Durchschreiten eines Bromgehaltes von etwa 67% werden alle Reflexe ( $h_i k_i l_i$ ) den entsprechenden Reflexen ( $k_i h_i l_i$ ) intensitätsgleich, so daß die Lauesymmetrie  $C_4$  auf  $C_{4v}$  ansteigt. Die Aufnahmen weisen also bei diesem Bromgehalt auf die höhersymmetrische Raumgruppe  $D_{4h}^7$  hin. ( $P 4/n \rightarrow P 4 nmm$ ). Man sieht, daß der ausgezeichnete Fall durch das Hinzutreten zweier senkrechter Spiegelebenen zu  $P/4 n$  gekennzeichnet ist.

Versucht man die oben abgeleitete Struktur mit der höhersymmetrischen Raumgruppe in Einklang zu bringen, so stößt man bei der Unterbringung der  $H_2O$ -Moleküle auf eigentümliche Schwierigkeiten, die mit der Raumerfüllung zusammenhängen und deren Beseitigung zur Annahme einer neuartigen Isomorphieerscheinung führt.

Während die Lage von  $K^+$ ,  $Mg^{++}$  und  $Hal^-$  in beiden Raumsystemen übereinstimmt, ergibt sich für die Unterbringung der 24  $H_2O$ -Moleküle insofern eine Einschränkung gegenüber  $P 4/n$  als die 8  $H_2O_I$  in Lagen mit zwei Freiheitsgraden auf den neu hinzugekommenen Spiegelebenen und die 16  $H_2O_{II, III}$  in allgemeiner Lage angeordnet sein sollten. Die Eigensymmetrie des Kristallwasserkomplexes steigt von  $C_i$  auf  $C_{2h}$ .

Um die erwähnten Schwierigkeiten aufzuzeigen, unterwerfen wir die vier in allgemeiner Lage befindlichen  $H_2O$ -Moleküle eines Komplexes den Symmetriebedingungen von  $P 4/nmm$ . Als wahrscheinliche Lage für diese Moleküle legen wir die für  $H_2O_{II}$  bzw.  $H_2O_{III}$  oben ermittelten Orte zugrunde, wie sie in Fig. 8 veranschaulicht sind. In dieser Zeichnung sind auch die zusätzlichen Symmetrieelemente (Spiegelebene und zweizählige Drehachse) im linken unteren Quadranten angegeben. Man sieht, daß  $H_2O_{II}$  durch die Spiegelebene in eine unmögliche Lage zu sich selbst gebracht wird, während für  $H_2O_{III}$  dasselbe in bezug auf die Symmetrieeoperation der Drehachse gilt. Es wäre also aus Raumerfüllungsgründen nur möglich, daß die in allgemeiner Lage befindlichen  $H_2O$ -Moleküle eines Komplexes eine mehr symmetrische Lage in bezug auf die Lücken des pseudokubischen Elementarkörpers einnehmen. Dem widersprechen aber einerseits die Forderungen 1 und 2 von S. 460, welche eine Verankerung eines Wassermoleküls an zwei Halogenen verlangen, außerdem sind die Intensitäten mit einer solchen Anordnung nicht in Einklang zu bringen.

Als Ausweg aus diesem Dilemma schlagen wir vor, anzunehmen, daß die höhere Symmetrie nicht echt sondern nur vorgetäuscht ist. Es soll das Raumsystem  $P_4/n$  zu Recht bestehen jedoch mit folgender Besonderheit für die Lage der  $H_2O$ -Komplexe: Neben den achtzähligen Lagen  $xyz$  sollen für andere Wasseroktaeder die Lagen  $yxz$  in gleicher



Häufigkeit vorkommen. Beide Lagen sind kristallographisch vollkommen gleichwertig, wie man sich an Hand der sie darstellenden Fig. 7 leicht überzeugen kann. Sie können daher bei getrenntem Vorhandensein röntgenographisch nicht voneinander unterschieden werden. Durch ihre gleichzeitige Anwesenheit wird jedoch bewirkt, daß die Flächen  $(h_2k_2l_2)$ , die im allgemeinen den ihnen entsprechenden Flächen  $(k_1h_1l_1)$  intensitätsungleich sind, gleich stark im Diagramm ausgeprägt erscheinen, so daß die Lauesymmetrie  $C_{4v}$  vorgetäuscht wird.

Bezüglich der Verteilung der beiden Stellungen darf man wohl annehmen, daß möglichst nur einzelne Paare miteinander verbundener Rechts- und Linksformen vorkommen, während ganze Bereiche zusammenhängender Rechts- und Linksformen fehlen.

Wir glauben, daß der Stellungswechsel eines Teils der Wasseroktaeder bei einem bestimmten Chlor-Bromgehalt der Mischkristalle mit den energetischen Verhältnissen bei der Hydratation der Halogene zusammenhängt und bringen damit auch die auffällige Abweichung vom Vegardschen Gesetz (Fig. 1) in Zusammenhang:

Wie in früheren Arbeiten gezeigt wurde<sup>1)</sup>, steht jedes Hydratwassermolekül mit zwei Halogenionen in Berührung entsprechend der Zahl seiner H-Kerne als Hydratationsstellen. Wegen der stumpfwinkligen Bauart des  $H_2O$ -Dipols kann die Lücke zwischen zwei Halogenen niemals in der Weise ausgefüllt werden, daß der Mittelpunkt des  $H_2O$ -Moleküls auf die Verbindungslinie der beiden Halogene zu liegen kommt. Die beiden Anionen werden vielmehr immer einen mehr oder weniger stumpfen Winkel mit dem Wassermolekül als Scheitel bilden. Der Energiebetrag, der bei einer derartigen Ausfüllung einer Lücke als Hydrat-

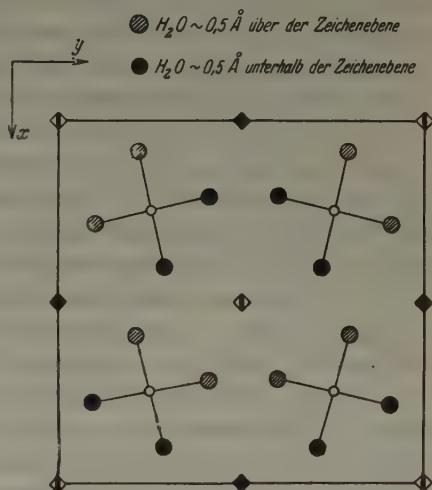


Fig. 7. Schematische Wiedergabe der Stellung der  $H_2O$ -Oktaeder bei gleicher Häufigkeit der Lagen 1 und 2. Die eingezeichneten Symmetrieelemente sind auf die  $H_2O$ -Moleküle nicht anwendbar.

1) Andreß u. Gundermann, Andreß u. Carpenter l. c.

tationsenergie der Halogene auftritt, wird desto größer sein, je besser sich der Raum zwischen den Halogenen der Gleichgewichtsgestalt des  $H_2O$ -Dipols anpaßt. Dies dürfte erst bei einer Entfernung von mindestens  $5 \text{ \AA}$  zwischen zwei Chlorionen der Fall sein, weil dann der  $H_2O$ -Dipol einen Winkel von etwa  $105^\circ$  mit den Halogenen einschließt, was seiner Gleichgewichtsgestalt im freien Zustand entspricht. Wegen der polarisierenden Wirkung des Magnesiumions wird man in unserem Falle noch mit einem größeren Winkel und damit mit einer für die Hydratation noch etwas größeren günstigsten Entfernung zu rechnen haben.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich, daß die Hydrationsenergie für die Lücken zwischen zwei Halogenen in folgender Reihenfolge ansteigt:  $L_{32}$ ,  $L_{31}$ ,  $L_{33}$ ,  $L_{13}$ ,  $L_{23}$ , wobei die Indizes sich auf die beteiligten Halogene beziehen (Fig. 3, 2; Tab. VI). Sie gilt naturgemäß nur, wenn gleichartige Halogenionen vorhanden sind. In einem Mischkristall, wo vollständig statistische Verteilung zwischen Chlor- und Bromionen herrscht, werden die durch die obige Reihenfolge gegebenen Unterschiede der Hydratationsenergie an manchen Stellen des Gitters verschärft oder abgeschwächt, je nachdem Häufungen von Chlor- oder Bromionen auftreten, weil die Hydrationsenergie des Chlorions größer ist als die des Bromions. Wir nehmen nun an, daß bei der vorliegenden Mischkristallreihe bei einer bestimmten nicht allzu hohen Chlorkonzentration, die bei etwa 30–55% Chlor liegt, die Neigung besteht, die Lücken höchster Hydratationsenergie von zwei gegenüberliegenden Seiten statt von einer mit Hydratwasser zu besetzen, wie es streng kristallographisch vorgeschrieben wäre. Dies führt auf eine gleiche Anzahl von »Rechts- und Linksformen«. Im ganzen gesehen sollte sich auf diese Weise die Gitterenergie etwas größer ergeben als im Normalfall. Der Anreiz zur Ausbildung gleich vieler »Rechts- und Linksformen« wird dann am größten sein, wenn bei allen Wasseroktaedern zwei Ecken, — die nicht unbedingt gegenüber zu liegen brauchen, — durch reine Chlorionenlücken 23 oder 13 gebildet werden. Das bedeutet aber, daß von den 12 Halogenen der Elementarzelle 2  $Hal_{III}$ , 1  $Hal_{II}$  und 1  $Hal_I$  entsprechend 33,3% aus Chlor bestehen müssen, was mit den Beobachtungen über die Zusammensetzung der Mischkristalle von der Röntgensymmetrie  $P4/nmm$  in bester Übereinstimmung steht. Es kann noch bemerkt werden, daß die Zahl der Hydratationsstellen für jedes einzelne Halogenatom, die für das normale Mischkristallgitter vier beträgt, auch hier unverändert beibehalten wird, so daß keine unverständliche Kräfteverteilung im Gitter auftritt. Was die Erkennung der besonderen Verteilung der Halogenatome durch die Reflexintensitäten betrifft, so ist festzustellen,

daß sich diese Anordnung in ihrer Wirkung nicht sehr von der statistisch ungeordneten Verteilung unterscheidet, so daß sie der röntgenographischen Beobachtung entgeht.

Die auf S. 453 beschriebene Abweichung vom Vegardschen Gesetz läßt sich vielleicht auf folgende Weise mit der vermuteten Anomalie bei der Halogenhydratation in Zusammenhang bringen: Bei hohen Chlorgehalten der tetragonalen Mischkristallreihe, den Bereich von 12 bis ungefähr 45 Atomprozent Brom umfassend, ist ein vollkommen lineares Ansteigen der Elementarkörpermaße mit dem Bromgehalt zu beobachten. Die Anordnung der  $H_2O$ -Oktaeder folgt hier offenbar eindeutig den kristallographischen Gesetzen der Raumgruppe  $P4/n$ . Ein ausreichender Anlaß zur doppelseitigen Besetzung von Hydratationslücken besteht noch nicht, da wegen der kleinen Bromkonzentration nicht genügend Lücken geringer Hydratationsenergie vorhanden sind, die zugunsten solcher höchster Energie aufgegeben werden. Von 45 bis ungefähr 70% Brom und wohl noch darüber hinaus macht sich eine verhältnismäßig starke zusätzliche Gitterdehnung bemerkbar, die bei 67% Brom den maximalen Wert von 0,03 Å für  $a/2$  und 0,02<sub>5</sub> Å für  $c$  erreicht, ein Betrag welcher bei Gültigkeit des Vegardschen Gesetzes einer Vermehrung des Bromgehaltes von etwa 20% entsprechen würde. Diese Gitteraufweitung soll nach unsrer Anschauung durch die neu hinzukommenden Abstoßungskräfte bewirkt werden, welche in der starken Zunahme der spiegelbildlichen Gegenüberstellungen der  $H_2O$ -Oktaeder im Bereich über 45% Brom ihre Ursache haben. Bei einem Gehalt von 67% Brom, wo die Dehnung am größten ist, müssen gleich viel Links- und Rechtsstellungen vorhanden sein, was mit der beobachteten Röntgensymmetrie in bester Übereinstimmung steht. Über 67% Brom nimmt nach der Lauesymmetrie der Diagramme zu schließen die Zahl der doppelseitig besetzten Halogenlücken aus Mangel an Chlorionen langsam wieder ab. Jedoch werden vermutlich auch weiterhin alle verfügbaren Chlorionen zur Bildung doppelseitig besetzter Halogenlücken verbraucht, so daß man bis zu Gehalten von 100% Brom kein plötzliches Absinken der Gittermaße beobachtet. Die Tatsache, daß der Endpunkt der Kurve bei 100% Brom nicht in sondern über der Verlängerung der Geraden zwischen 12 und 45% *Br* liegt, ist kein Widerspruch gegen diese Anschauung. Dies ist vermutlich mit der größeren Hydratationsenergie der Chlorionen und der damit verbundenen größeren Kontraktion in Zusammenhang zu bringen. Trägt man an Stelle der Elementarkörpermaße das Elementarkörpervolumen in Abhängigkeit vom Bromgehalt auf (Fig. 1), so ist nach dem raschen Wachsen zwischen 45 und 67% *Br* eine



deutlich langsamere Zunahme des Elementarkörpervolums in der Nähe von 100% *Br* zu beobachten. Dies ist nach dem oben Gesagten wegen des Wegfallens der Abstoßungskräfte auch zu erwarten.

### Zur Frage der Verteilung der beiden Halogensorten in den Mischkristallen.

Da die Halogenionen drei verschiedene Punktlagen im Gitter besetzen, ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß ihre Verteilung auf diese Plätze mit verschiedener Häufigkeit erfolgt. Insbesondere ist es denkbar, daß im ausgezeichneten Gebiet in der Nähe von 67% Brom aus den auf S. 464 angeführten Gründen eine Klassierung eintritt, wobei die Plätze I und II mit je 75% und III mit 50% Brom besetzt sein sollten. Zur Klärung dieser Fragen sind grundsätzlich die Intensitäten der niedrig indizierten Reflexe geeignet. Denn diese sind empfindlich gegen eine Veränderung der Streumasse aber unempfindlich gegen geringe Unsicherheiten der Parameter im Gegensatz zu den Reflexen mit großen Glanzwinkeln.

Mit Hilfe dieser Gesichtspunkte läßt sich nun zeigen, daß die rein statistische Verteilung über die ganze Mischkristallreihe hinweg am besten den Intensitäten genügt. Die oben erwähnte geringfügige Ordnung, die wegen der Bildung der Hydratationslücken  $L_{13}$  und  $L_{23}$  aus Chlorionen gefordert wird, weicht nicht sehr stark von der rein statistischen Verteilung ab, so daß man von seiten der Intensitäten für sie weder ein Argument dafür noch dagegen gewinnen kann.

### Zusammenfassende Beschreibung der gefundenen Struktur.

Die Mischkristalle Karnallit-Bromkarnallit bilden im Bereich von 12,2 bis 85 Atomprozent Brom ein verhältnismäßig einfaches Koordinationsgitter, das sich durch eine tetragonale Zelle mit vier Formelgewichten  $KMg(H_2O)_6Hal_3$  beschreiben läßt. An Hand der Fig. 8 werden die Nachbarschaftsverhältnisse ohne weiteres verständlich:

Fig. 8 stellt eine Projektion des Elementarkörpers auf die Ebene (002) dar. Dabei sind der Deutlichkeit halber eine Anzahl Ionen weggelassen. So wurden die Kaliumionen, die an der Bindung der  $H_2O$ -Moleküle nicht beteiligt sind, nicht eingezeichnet, ebenfalls sind die Halogen III, die mit  $z = 0,5$  ( $\sim 3,4$  Å) über der Zeichenebene liegen, nicht dargestellt. Die mit Ziffer 1' und 1'', 2' und 2'', 3 und 3'' bezeichneten Kugeln sollen die verschiedenen Wassermoleküle darstellen, und zwar bilden jeweils sechs ein gegen die *c*-Achse geneigtes Oktaeder.

Die Bindungsverhältnisse der  $H_2O$ -Moleküle und der Halogene werden aus der Zeichnung ohne weiteres klar. 1'' beispielsweise berührt einerseits das  $Mg^{++}$  und andererseits die beiden  $Hal_{III}$  die  $3,4$  Å unter der Zeichenebene liegen. 2' berührt



das stark schraffierte  $\text{Hal}_{\text{II}}$  und  $\text{Hal}_{\text{III}}$  oberhalb der Zeichenebene. 3' steht in Verbindung mit  $\text{Hal}_{\text{I}}$  und  $\text{Hal}_{\text{III}}$ .

Die wichtigsten Abstände ergeben sich aus Tabelle VI.

Man sieht, daß die Abweichung von der echt kubischen Symmetrie nicht groß ist. Betrachtet man den Komplex  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$  als

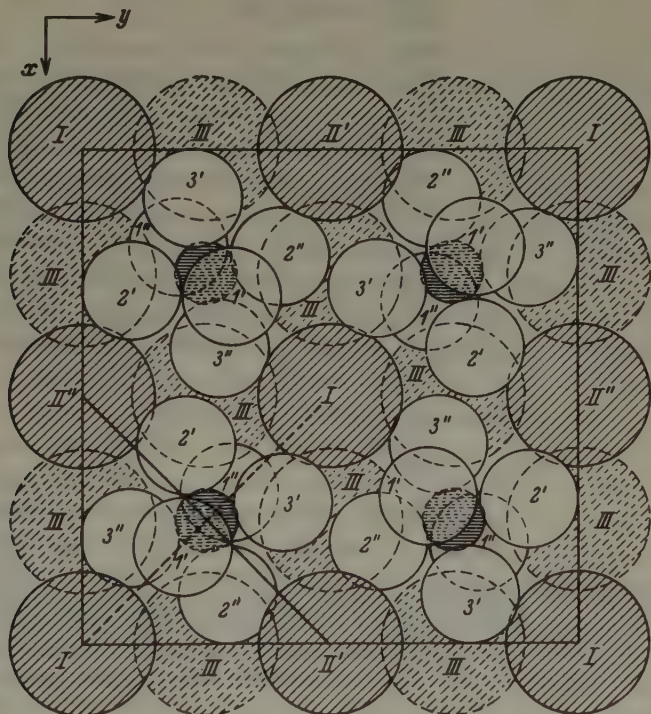


Fig. 8. Projektion des Elementarkörpers auf die Ebene (002).  
Atomlagen mit Angabe der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle.

kugelsymmetrisch und vernachlässigt man die geringfügigen Verschiebungen durch die Parameter von  $\text{Hal}_{\text{II}}$  und  $K_{\text{II}}$ , so wird die Analogie mit der Perowskitstruktur vollkommen. Die Bauprinzipien dieses einfachen kubischen Koordinationsgitters lassen sich dann bereits an einer Elementarzelle erkennen, die nur ein Viertel der ursprünglichen tetragonalen ausmacht, weil die  $a$ -Achsen um die Hälfte kleiner geworden sind.

Nach Goldschmidt kristallisiert eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{ABX}_3$  nach dem Perowskittyp, wenn die Radien der drei Bausteine folgender Gleichung genügen:  $R_A + R_B = t\sqrt{2}(R_B + R_X)$ , wobei der sogenannte Toleranzfaktor  $t$  Werte von 0,8–1,0 innehält. In unserem Falle ergibt sich aus dieser Be-

Tabelle VI.

Atomart	Atom- sym- metrie	Anzahl gleichwert. Nachbarn	Art der Nachbarn	Bezeichnung	Länge Å	Konfiguration
<i>Mg</i>	<i>C<sub>i</sub></i>	2	<i>H<sub>2</sub>O<sub>I</sub></i>	<i>d</i>	~ 2,44	} fast reg. Oktaeder
		2	<i>H<sub>2</sub>O<sub>II</sub></i>	<i>d'</i>	~ 2,46	
		2	<i>H<sub>2</sub>O<sub>III</sub></i>	<i>d''</i>	~ 2,25	
		2	<i>Hal<sub>I</sub></i>	<i>e</i>	4,79	
		2	<i>Hal<sub>II</sub></i>	<i>e'</i>	4,82	
		8	<i>Hal<sub>III</sub></i>	<i>e''</i>	4,83	} annähernd Würfel
		4	<i>K<sub>I</sub></i>	<i>f</i>	5,86	
		4	<i>K<sub>II</sub></i>	<i>f'</i>	6,19	
<i>K<sub>I</sub></i>	<i>S<sub>4</sub></i>	2	<i>Hal<sub>I</sub></i>	<i>g</i>	3,39	} fast reg. Oktaeder
		4	<i>Hal<sub>III</sub></i>	<i>g'</i>	3,39	
<i>K<sub>II</sub></i>	<i>C<sub>4</sub></i>	2	<i>Hal<sub>II</sub></i>	<i>h</i>	3,39	} fast reg. Oktaeder
		4	<i>Hal<sub>III</sub></i>	<i>h'</i>	3,42	
<i>Hal<sub>I</sub></i>	<i>S<sub>4</sub></i>	4	<i>H<sub>2</sub>O<sub>III</sub></i>	<i>i</i>	~ 3,32	
<i>Hal<sub>II</sub></i>	<i>C<sub>4</sub></i>	4	<i>H<sub>2</sub>O<sub>II</sub></i>	<i>k'</i>	~ 3,42	
<i>Hal<sub>III</sub></i>	<i>C<sub>1</sub></i>	1; 1	<i>H<sub>2</sub>O<sub>I</sub></i>	<i>l</i>	~ 3,18; ~ 3,12	
		1	<i>H<sub>2</sub>O<sub>II</sub></i>	<i>l'</i>	~ 3,14	
		1	<i>H<sub>2</sub>O<sub>III</sub></i>	<i>l''</i>	~ 3,24	
			Hal-Hal	<i>L<sub>33</sub>; L<sub>31</sub>; L<sub>33</sub>; L<sub>13</sub>; L<sub>23</sub></i>	4,46; 4,75; 4,79; 4,83; 5,15	} »Hydrata- tions- lücken«

ziehung für den »Wirkungsradius« des  $Mg(H_2O)_3^{++}$ -Komplexes ein oberer Wert von 2,65 Å, der für die Ausbildung der Perowskitstruktur nicht überschritten werden darf. Die wahre Ausdehnung des Komplexes von 3,4 Å in Richtung nach den Oktaederecken weicht erheblich von dem nach obiger Formel errechneten Wert ab, weil obige Formel unter Zugrundelegung der kugelsymmetrischen und nicht der oktaedrischen Gestalt des Zentralions abgeleitet ist.

Zweifellos ist die Ausbildung der vorliegenden niedriger symmetrischen tetragonalen Struktur an Stelle des einfachen kubischen Perowskitgitters auf den Einfluß der Kristallwassermoleküle zurückzuführen. Durch die beschriebene Verknüpfung von jeweils zwei Halogenionen durch ein Wassermolekül verbieten sich eben diejenigen Symmetrieelemente, welche zur Ausbildung des einfachen kubischen Gitters führen können.

Charakteristisch für die Struktur ist die Tatsache, daß, obgleich an sich genug Platz vorhanden wäre, durch die Verschiebung der  $Hal_{II}$  und  $K_{II}$  zusätzliche Lücken für die Wassermoleküle geschaffen werden. Da die Erweiterung der Hydratationslücken nur in den Seitenflächen der kleinen pseudokubischen Zelle auftritt, erfährt der Elementarkörper in seitlicher Richtung die größere Kontraktion, so daß

die *a*-Kante gegenüber der *c*-Kante deutlich verkleinert erscheint. Dieser Unterschied ist desto ausgeprägter je energiereicher die dafür verantwortlich zu machenden Hydratationslücken sind. Man beobachtet deshalb bei hohem Chlorgehalt der Mischkristalle die größten Unterschiede zwischen *a* und *c*.

### Zusammenfassung.

Die vollständige Strukturbestimmung der tetragonal kristallisierenden Modifikation der Mischkristallreihe  $KMg(H_2O)_6Cl_3$ ,  $Br_3$  führt auf eine Elementarzelle mit vier Formelgewichten und der Raumgruppe  $C_{4h}^3 - P 4/n$ . Die tetragonalen Mischkristalle zeigen im Aufbau eine starke Verwandtschaft mit dem kubischen Perowskitgitter. Ihre genau bestimmten Gittermaße weichen im Bereich von etwa 45–67 Atomprozent Brom deutlich vom Vegardschen Gesetz ab. Die Diagramme der Mischkristalle mit 67% Brom weisen auf einen höher symmetrischen Aufbau hin, dessen Aufklärung unter Zugrundelegung der üblichen kristallographischen Gesetze zu Schwierigkeiten führt. Zu deren Überwindung kann die Annahme einer neuartigen Isomorphieerscheinung dienen, die auch die Anomalie der Gittermaße und der Symmetrie befriedigend erklärt. Die Verteilung der beiden Halogensorten erfolgt in überwiegendem Maße rein statistisch.

Einen ähnlichen Aufbau wie die untersuchten tetragonalen Mischkristalle zeigen die Salze der Formel  $Rb Mg (H_2O)_6 Cl_3$  und  $NH_4 Mg (H_2O)_6 Cl_3$ ; von ihnen wurden nur die Elementarzellen bestimmt.

Davon abweichend kristallisiert der gewöhnliche Karnallit  $K Mg (H_2O)_6 Cl_3$  in rhombisch-pseudohexagonaler Form; Elementarzelle und Raumgruppe wurden neu bestimmt.

Darmstadt, Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut  
der Technischen Hochschule.

Eingegangen am 14. Juni 1939.

## La fase gamma della lega litio-piombo, $Li_{10}Pb_3$ . Stechiometria e struttura.

Per Mario Alberto Rollier e Enrico Arreghini, Milano.

### Introduzione.

Nel loro lavoro sulla regola degli elettroni di valenza e sui raggi atomici dei metalli poco nobili nelle leghe, Zintl e Brauer (1) avevano confermato la struttura tipo fase  $\beta$  degli ottoni già studiata da Pastorello (2) per la lega litio argento,  $LiAg$ , contenente 53 atomi per cento di litio. Poco dopo Perlitz (3) interpretava la struttura di una fase più ricca di litio osservata ma non interpretata da Pastorello, il quale proponeva per essa la formula  $Li_3Ag$ , assegnando a questa, che conteneva 76.3 atomi per cento di litio, una struttura tipo fase  $\gamma$  degli ottoni e la formula  $Li_{10}Ag_3$ . Nel lavoro citato di Zintl e Brauer fra le numerose leghe di metalli fortemente elettropositivi non viene studiato il sistema litio-piombo di cui si accenna che è tuttavia in esame (4).

In un lavoro più recente sulle leghe sodio piombo, in cui riesaminano il composto che dà luogo ad una fase tipo fase  $\gamma$  degli ottoni già studiato da Stillwell e Robinson (5) ed anzichè la formula  $Na_{31}Pb_8$  gli assegnano la formula  $Na_{15}Pb_4$  ed una struttura pure cubica ma diversa da quella proposta dagli autori americani, Zintl e Harder (6) dicono che non sono riusciti ad ottenere in forma ben cristallizzata dei composti intermetallici di litio e di potassio con piombo e stagno applicando il metodo usato per studiare la lega sodio piombo (7) perchè le esperienze di estrazione del metallo alcalino in eccesso con ammoniacca liquida fornivano sempre residui contenenti molto meno metallo alcalino di quanto doveva corrispondere alla composizione del prodotto più ricco in metallo alcalino dedotta da dati termoanalitici.

Abbiamo voluto riprendere il problema della struttura dei o del composto intermetallico ricco di litio del sistema litio-piombo. Il diagramma di stato del sistema litio-piombo quale è riportato da Hansen (8) è stato determinato soltanto per via termoanalitica e termoresistometrica da Grube-Klaiber e, in parte, da Czochralski e Rassow. Non sono riportati dati strutturalistici all'infuori di alcuni studi al microscopio metallografico di leghe ricche in piombo. Nella parte ricca di litio del diagramma vi è la cuspide di un composto intermetallico che fonde a  $726^\circ$  ed al quale è assegnata la formula  $Li_7Pb_2$ ; vi sono inoltre dei flessi in corrispondenza dei composti  $Li_4Pb$ ,  $Li_3Pb$  ed  $Li_5Pb_2$ . In-



oltre si poteva presumere, a priori, anche l'esistenza di un composto  $Li_{31}Pb_8$ . Tutti questi composti, che esisterebbero nelle vicinanze della cuspidale di  $726^\circ$ , contengono le seguenti percentuali in peso di litio:  $Li_4Pb$  11.8%;  $Li_{31}Pb_8$  11.49%;  $Li_7Pb_2$  10.5%;  $Li_{10}Pb_3$  10.04%;  $Li_3Pb$  9.22%. Senza porre in discussione per ora l'esistenza del composto  $Li_5Pb_2$  che non abbiamo indagata, di tutti gli altri citati crediamo che esista soltanto il  $Li_{10}Pb_3$  sotto forma di composto intermetallico stabile e crediamo che il punto di fusione  $726^\circ$ , controllato nella presente ricerca, sia da assegnarsi a questo composto non a  $Li_7Pb_2$  che non esiste, e che, del resto, differirebbe dal primo soltanto per il 0.46% in peso di litio in più.

Per questi composti di metalli molto poco nobili con metalli che danno ioni fortemente polarizzabili, ci si trova in un settore in cui non vale più la regola di Hume-Rothery degli elettroni di valenza, secondo la quale le leghe che cristallizzano in un determinato tipo sono caratterizzate da un rapporto definito e costante fra numero degli atomi e numero degli elettroni di valenza presenti nel composto intermetallico (tale rapporto vale 21 elettroni di valenza per 13 atomi nel caso delle fasi  $\gamma$ ) e, per così dire, non vale ancora una composizione strettamente conforme alla valenza dell'elemento, cioè, considerando il caso litio-piombo il composto intermetallico che seguisse la regola di Hume-Rothery ed avesse struttura di fase  $\gamma$  dovrebbe avere la formula  $Li_{31}Pb_8$ , mentre se fosse un composto in senso chimico in cui il piombo fosse un anione tetravalente,  $Pb^{4-}$ , cioè se fosse un «piomburo di litio» dovrebbe avere la formula  $Li_4Pb$ . Vedremo invece che al composto intermetallico fra piombo e litio che ha struttura di fase  $\gamma$  si deve assegnare la formula  $Li_{10}Pb_3$ , formula che corrisponde ad un rapporto elettroni di valenza-atomi pari a 22/13 maggiore di quello richiesto dalla regola di Hume-Rothery, e che d'altra parte non è «neutro» elettricamente, cioè in esso le cariche degli ioni non si bilanciano poichè per 12 cariche negative dell'ipotetico anione piombo sono presenti soltanto 10 cariche positive degli ioni litio. Zintl e Harder spiegano che nel caso di anioni come il piombo e lo stagno che presentano la più grande polarizzabilità, la condizione della neutralità elettrica può essere soddisfatta anche nel caso di piccole deviazioni dalla composizione  $Li_4Pb$  (nel caso nostro la composizione è  $Li_{3.33}Pb$ ) perchè, essi dicono, per il caso del sodio, le regole di valenza rappresentano un limite superiore per il contenuto in metallo alcalino, che, nel caso di una forte polarizzabilità dello ione concomitante può, in certi casi, non essere raggiunto.

Con considerazioni analoghe, cioè considerando la polarizzabilità

dell' $Ag$  si può discutere la composizione, apparentemente strana, della fase  $Ag_3Li_{10}$  già menzionata.

L'attuale ricerca costituisce una conferma ed un'estensione alle fasi  $\gamma$  del punto di vista espresso da Zintl a conclusione del suo studio sulle fasi  $\beta$  dei metalli alcalini ed alcalino terrosi cioè che la regola di Hume-Rothery non si verifica necessariamente nei casi in cui la fase  $\beta$  è accompagnata da una forte contrazione delle distanze interatomiche. Infatti la differenza fra volume atomico medio calcolato ed osservato che era del 12% nel caso di  $Ag_3Li_{10}$ , è, nel caso del composto  $Li_{10}Pb_3$ , ancora maggiore. Il volume atomico medio calcolato per il composto  $Li_{10}Pb_3$  in base ai dati di M. C. Neuburger (9) vale 23.57 e il volume atomico medio osservato per una cella elementare di lato  $a_0 = 10.082 \text{ \AA}$  contenente 4  $Li_{10}Pb_3$  cioè 52 atomi, vale 19.71: la contrazione del volume atomico medio raggiunge il 17.12%, è maggiore di quella osservata per  $Li_{10}Ag_3$  ma è un pò minore di quella riscontrata nel caso di  $Na_{15}Pb_4$  che è del 18.5%.

#### Preparazione, Analisi e determinazione della densità di $Li_{10}Pb_3$ .

Le chiare e precise indicazioni metodiche contenute nei numerosi lavori di Zintl e collaboratori sulla preparazione di leghe di litio e di metalli alcalini in generale sono state preziose per l'esecuzione del nostro lavoro.

Abbiamo pensato che gli insuccessi incontrati nella preparazione della lega piombo litio ricca di litio fossero in qualche modo dovuti ad un'azione forse dissolvente dell'ammoniaca liquida impiegata a portar

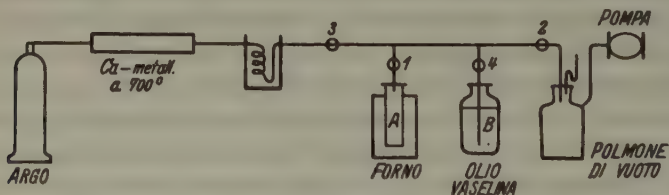


Fig. 1.

via l'eccesso di litio, anche sui cristalli già formati del composto, ed abbiamo eliminato questo procedimento.

La nostra apparecchiatura è illustrata in figura 1: il crogiolo di ferro  $A$  in cui si fa avvenire la fusione è chiuso da un tappo metallico con guarnizione d'alluminio, a tenuta di vuoto — le tubazioni sono metalliche con giunti in gomma da vuoto — la pompa per il vuoto è una

pompa rotativa in olio «Hyvac» che produce un vuoto di qualche decimo di mm. di mercurio.

Si pone il litio metallico puro di Kahlbaum e piombo puro in pezzetti pure di Kahlbaum nel crogiolo in cui si è fatta previamente avvenire una fusione di prova di litio e piombo per condizionare le pareti del crogiolo, indi chiudendo gli altri rubinetti si fa il vuoto nel crogiolo collegandolo alla pompa. La fusione non si fa avvenire sotto vuoto perchè il litio volatilizzerebbe in parte. Prima di riscaldare, aprendo i rubinetti 1 e 3 si fa entrare nel crogiolo dell'argo che è stato liberato dalle ultime tracce di azoto facendolo passare su calcio elettrolitico scaldato a  $700^{\circ}\text{C}$ . quindi si scalda il crogiolo, in atmosfera di argo circa a pressione atmosferica, a  $900^{\circ}$  per mezz'ora e si agita ben bene la lega liquida, poi si lascia raffreddare fino a  $650-700^{\circ}$  e si ricuoce per due ore a questa temperatura, infine si raffredda lentamente fino a temperatura ambiente. A questo punto, aprendo i rubinetti 1 e 2 si rifà nel crogiolo il massimo vuoto compatibile con la pompa usata, poi chiudendo 2 ed aprendo 4 si aspira nel crogiolo, fino a totale riempimento, olio di vaselina dal recipiente *B* in cui pesca il tubo collegato al crogiolo. In tal modo si evita che la lega piombo litio possa in alcun modo venire in contatto dell'aria. Il composto  $Li_{10}Pb_3$  si decompone all'aria con straordinaria facilità. Per prepararlo si è partiti da 6 g. di litio e 44 g. di *Pb* si è cioè partiti con il 12% in peso di litio, quantità che è superiore a quella contenuta nell'ipotetico composto  $Li_4Pb$ . Il composto che si trova nel fondo del crogiolo di ferro sotto forma di massello molto duro (molto più duro dei metalli di partenza) e fragile si stacca, sempre sotto olio di vaselina, sbriciolandolo con un ferro da tornio e si conserva sotto olio di vaselina. Non si sono ottenuti cristalli singoli ben formati ma fra la massa sbriciolata si sono potute scegliere delle scaglette fragili, lucenti con riflessi viola e compatte le quali, quando presentano tagli netti su tutte le pareti si deve escludere contengano litio in eccesso.

Anche sotto olio di vaselina dopo un certo tempo la lega separa piombo sotto forma di polvere nera impalpabile.

Sia per l'analisi che per la determinazione della densità e la preparazione della bacchetta da esaminare con i raggi *X* si sono scelte accuratamente le scaglette migliori. Anche l'analisi è stata eseguita secondo le indicazioni date già tempo fa da Zintl e Harder (10). Le scaglette di lega si son liberate dall'olio di vaselina lavandole prima con xilolo (mantenuto su sodio metallico) e poi con benzolo distillato e mantenuto su sodio poi si sono asciugate nel vuoto e infine pesate in atmosfera di argo. Sempre in atmosfera di argo si sono poi amalgamate con un ec-

cesso di mercurio previamente distillato nel vuoto e infine l'amalgama si è decomposta con acqua e si è titolato l'idrossido di litio con acido cloridrico decinormale. Al fatto di non aver liberato la lega dal litio in eccesso con nessun genere di lavaggio e alla possibilità che, malgrado le precauzioni prese, un pò di lega si sia decomposta prima della pesata si deve ascrivere una variazione nei risultati delle analisi da 75.72 atomi per cento a 78.03 atomi per cento di litio; la media di due analisi buone ha dato il valore 76.875 atomi per cento di litio, il che è in buon accordo col valore calcolato per  $Li_{10}Pb_3$  pari a 76.923 atomi per cento di litio.

Anche per la determinazione della densità ci si è serviti delle indicazioni contenute in un lavoro di Zintl e Harder (11): si è adoperato lo xilolo puro e mantenuto su sodio metallico e poi su litio metallico, come liquido picnometrico. Le scagliette di lega si sono pesate in atmosfera d'argo in un piccolo picnometro da 1 cc. — per far entrare lo xilolo nel picnometro dapprima si evacuava l'argo e fatto il vuoto si richiamava poi lo xilolo nel picnometro: la media di due determinazioni ha dato, a 20° per  $Li_{10}Pb_3$ :  $D = 4.42$ .

### Misure röntgenografiche.

Per ottenere le bacchettine adatte alla presa dei fotogrammi delle polveri si scelsero delle scagliette lucenti e compatte e si ridussero in polvere sotto benzolo anidro, indi si svaporò il benzolo nel vuoto ed appena estratta dal vuoto la polvere si fece con essa delle bacchettine di 0.5 mm. di diametro impastandola con «Kollolith» portata a semi-fluidità. Per quanto la «Kollolith» protegga abbastanza il composto  $Li_{10}Pb_3$  dall'ossidazione non si riuscì mai ad ottenere dei fotogrammi da cui fossero assenti le interferenze del piombo metallico. In alcuni fotogrammi le interferenze del piombo sono più forti, in altri più deboli, sempre tuttavia compaiono. L'inconveniente non è grave, basta discriminare la sovrapposizione del fotogramma del piombo su quello del composto  $Li_{10}Pb_3$ . I fotogrammi sono stati eseguiti in una camera cilindrica di 57.3 mm. di diametro, con la radiazione non filtrata, del cobalto.

Nella tabella I si riportano tutte le interferenze che compaiono nei fotogrammi e si assegnano gli indici alle interferenze del piombo, nella tabella II si riportano le sole interferenze del composto  $Li_{10}Pb_3$ : si hanno alcune sovrapposizioni, così probabilmente l'interferenza  $\Sigma h^2 = 12$  del composto è coperta dalla (111) del  $Pb$  che è molto forte e la  $\Sigma h^2 = 27$  coincide con la (220)  $\beta$  del  $Pb$ , infine dal paragone dell'intensità della (222) del  $Pb$  in un fotogramma di  $Pb$  puro e nei fotogrammi di  $Pb + Li_{10}Pb_3$



Tabella I. Fotogramma delle polveri di  $Li_{10}Pb_3$  misto a piombo metallico. Radiazione del Co non filtrata. Diametro della camera 57.3 mm., diametro del preparato 0.5 mm.

N.	$\vartheta$	Int. oss.	d	$hkl \perp Pb$	$\Sigma h^2 Li_{10}Pb_3$
1	15° 33'	d	3.333		9
2	16 36	d	2.830	111 $-\beta$	
3	18 18	f	2.846	111	
4	19 6	d	2.470	200 $-\beta$	
5	20 6	d	2.353		18 $-\beta$
6	21 15	mf	2.465	200	
7	22 18	f	2.355		18
8	26 30	m	2.002		24-25
9	27 45	d	1.737	220 $-\beta$	
10	29	dd	1.668		36 $-\beta$
11	30 48	mf	1.745	220	
12	32 27	md	1.665		36
13	33 6	md	1.480	311 $-\beta$	
14	34 36	md	1.573		41
15	35 42	d	1.531		43
16	37	f	1.485	311	
17	38 54	m	1.423	222	50
18	40 54	mf	1.365		54
19	41 33	d	1.347		56
20	43 9	dd	1.306		59
21	44 18	d	1.279		61
22	45 42	d	1.130	331 $-\beta$	
23	46 42	d	1.228	400	
24	47 27	d	1.098	420 $-\beta$	
25	48 54	d	1.186		72
26	51 12	d	1.146		78
27	52 12	f	1.131	331	
28	53 24	md	1.113		82
29	54 6	mf	1.103	420	
30	57 30	m	1.059		90
31	58 24	d	0.949	333 $-\beta$	
32	59 42	d	0.936		117 $-\beta$
33	61 27	md	1.017		98
34	62 24	mf	1.008	422	
35	63 24	ddd	0.999		102
36	64 51	md	0.987		104
37	66 15	d	0.976		106
38	67 27	d	0.967		108
39	68 18	d	0.9616		110
40	69 45	f	0.9524	333	
41	72 42	mf	0.9358		117
42	74	md	0.9300		118
43	75 54	dd	0.8340	531 $-\beta$	
44	78 12	d	0.9127		122

risulta evidente che la  $\Sigma h^2 = 50$  del composto coincide con la (222)  $Pb$ : infatti essa è relativamente più intensa rispetto alle altre interferenze del  $Pb$ , nei fotogrammi del composto.

Questa coincidenza ci è servita a calcolare esattamente il valore di  $a_0$  ponendo infatti  $a_{0Pb} = 4.939 \text{ \AA}$  si ha  $a_{0Li_{10}Pb_3} = 10.082 \text{ \AA}$ .

Nella tabella II sono riportati i soli valori delle interferenze del composto ed i valori di  $Q$  calcolati ed osservati. Il fotogramma si ordina bene nel sistema cubico semplice.

Tabella II. Fotogramma delle polveri, sole interferenze di  $Li_{10}Pb_3$ ,  $Q$  calc. per  $CoK\alpha = 1.787 \text{ \AA}$   $a = 10.082 \text{ \AA}$ .

$\theta$	$hkl$		$Q$ oss.	$Q$ calc.
15° 33'	300	221	.09002	.08854
20 6	411	330 $-\beta$	.1806	.1771
22 18	411	330	.1803	.1771
		422		.2361
26 30	500	430	.2495	.2459
29	600	442 $-\beta$	.3594	.3542
32 27	600	442	.3607	.3542
34 36	621	540 443	.4039	.4034
35 42		533	.4271	.4231
38 54	710	550 543	.4939	.4920
40 54	721	633 552	.5367	.5313
41 33		642	.5511	.5510
43 9	731	553	.5863	.5805
44 18	650	643	.6113	.6001
48 54	822	660	.7109	.7083
51 12		752	.7615	.7674
53 24	910	833	.8072	.8067
57 30	930	851 754	.8917	.8854
59 42	10,4,1	960 872 $-\beta$	1.1410	1.1510
61 27	941	853 770	.9668	.9641
63 24	10,1,1	772	1.0020	1.0035
64 51	10,2,0	862	1.0260	1.0231
66 15	950	943	1.0500	1.0430
67 27	10,2,2	666	1.0690	1.0625
68 18	10,3,1	952 765	1.0820	1.0822
72 42	10,4,1	960 872	1.1420	1.1510
74	10,3,3	961	1.1560	1.1610
78 12	11,1,0	954 873	1.2004	1.2004

Il numero degli atomi contenuti nella cella elementare si calcola dal suo lato, dalla densità misurata  $D = 4.42$ , e dal peso atomico medio corrispondente alla formula  $Li_{10}Pb_3$  che vale 53.16, come segue:

$$\frac{10.082^3 \cdot 4.42}{53.16 \cdot 1.650} = 51.65.$$

Se la formula  $Li_{10}Pb_3$  rappresenta il rapporto stechiometrico di un composto che forma cristalli aventi una distribuzione atomica regolare, il numero degli atomi contenuti nella cella elementare dev'essere un multiplo intero di 13.

Il valore 51.65 è così vicino a  $52 = 13 \times 4$  che si possono considerare senz'altro presenti nella cella elementare 40 atomi di litio e 12 atomi di piombo. Si è già accennato che con questa cella elementare il volume atomico medio osservato è  $\frac{10.082^3}{52} = 19.71$  mentre quello calcolato per  $Li_{10}Pb_3$  ponendo vol. at.  $Li = 21.6$  e vol. at.  $Pb = 30.12$  vale 23.57: la contrazione, differenza in meno del volume atomico medio osservato rispetto a quello calcolato è di  $-17.12\%$ .

### Discussione della struttura.

Già ad uno sguardo superficiale colpisce l'analogia fra l'andamento del fotogramma delle polveri del composto  $Li_{10}Pb_3$ , quello del composto  $Li_{10}Ag_3$  dato da Perlitz (12) e quello specialmente delle leghe di composizione  $Cu_9Al_4$ , che costituiscono la fase  $\delta$  del sistema rame alluminio ed hanno la struttura tipica delle fasi  $\gamma$  degli ottoni. Esse sono state studiate ripetutamente ed in modo completo da A. J. Bradley (13) e da Bradley e Jones (14) e sono indicate nel terzo volume dello Strukturbericht (15) come strutture tipo  $D_{8_3}$ . Abbiamo creduto che questo tipo di struttura si potesse estendere al composto  $Li_{10}Pb_3$ , in considerazione dell'analogia della composizione e della quasi identità dei rapporti fra i raggi delle due specie atomiche costituenti i due composti  $Cu_9Al_4$  e  $Li_{10}Pb_3$ : infatti la cella elementare di  $Cu_9Al_4$  contiene 4 molecole del composto, cioè 36 atomi di rame che hanno il raggio atomico più piccolo pari a 1.28 Å e 16 atomi di alluminio che hanno il raggio più grande pari a 1.43 Å., il rapporto vale:  $r_{Al}/r_{Cu} = 1.117$ . Nel caso del composto  $Li_{10}Pb_3$  si hanno pure 4 unità nella cella elementare, cioè 40 atomi di litio di raggio atomico più piccolo 1.57 Å. e 12 atomi di piombo di raggio atomico più grande 1.74 Å.: il rapporto fra raggio dell'atomo di piombo e raggio dell'atomo di litio è:  $r_{Pb}/r_{Li} = 1.108$  cioè i due rapporti differiscono fra loro per sole 9 unità nella terza decimale (16).

Per queste ragioni abbiamo tentato il calcolo del fattore di struttura in base alla semplice ipotesi che la struttura del composto  $Li_{10}Pb_3$  fosse di tipo  $D_{8_3}$  con la sola differenza che delle 16 posizioni occupate da atomi di alluminio nella lega  $Cu_9Al_4$ , 12 sono nel caso nostro occupate da atomi di piombo e le 4 rimanenti sono occupate anch'esse da atomi di litio, che occupano così in totale le 40 posizioni richieste dalla formula.

La quasi identità dei rapporti fra i raggi atomici ha pure permesso di prendere nella nostra ipotesi gli stessi parametri proposti da Bradley e Jones per  $Cu_9Al_4$ . D'altra parte le interferenze osservate non contraddicono il gruppo spaziale  $T_d^1$  al quale viene assegnata la struttura.

Riferendoci alla notazione delle serie di punti omologhi impiegata nelle «Tabelle Internazionali» per il gruppo spaziale  $T_d^1$  ed adoperando le stesse lettere per indicare dette serie, gli atomi di litio e di piombo risultano così distribuiti nella cella elementare di  $Li_{10}Pb_3$ :

- 4 *Li* in (*e*) con parametro  $x = 0.404$  designati con *A 1*  
 4 *Li* in (*e*) con parametro  $x = 0.604$  designati con *A 2*  
 4 *Li* in (*e*) con parametro  $x = 0.828$  designati con *B 1*  
 4 *Li* in (*e*) con parametro  $x = 0.334$  designati con *B 2*  
 6 *Li* in (*f*) con parametro  $x = 0.356$  designati con *C 1*  
 6 *Li* in (*g*) con parametro  $x = 0.856$  designati con *-C 2*  
 12 *Li* in (*i*) con parametri  $x = 0.842$ ;  $z = 0.536$  designati con *D 2*, cioè 40 atomi di litio in totale, e infine gli atomi di piombo:  
 12 *Pb* in (*i*) con parametri  $x = 0.312$ ;  $z = 0.036$  designati con *D 1*.

Come si vede i parametri sono gli stessi proposti da Bradley e Jones con la sola piccola differenza che mentre essi, avendo in *A 1* e *A 2* atomi di specie diversa, avevano i parametri asimmetrici 0.412 e 0.501, noi avendo in *A 1* e *A 2* soltanto atomi di litio, abbiamo usato i parametri simmetrici 0.404 e 0.604.

Nella tabella III sono riportate le distanze interatomiche fra atomi di piombo e atomi di litio e quelle degli atomi di litio fra loro calcolate in base a questa distribuzione e al lato  $a = 10.082 \text{ \AA}$ . della cella elementare.

Tabella III.

Atomi	Posizioni	Distanze in $\text{\AA}$ .
<i>Li-Li</i>	<i>A 1-A 1</i>	2.88
	<i>A 2-A 2</i>	2.88
	<i>A 2-C 2</i>	2.94
	<i>B 1-C 1</i>	3.07
	<i>B 2-C 2</i>	3.06
	<i>B 2-D 2</i>	2.90
	<i>A 1-B 1</i>	2.93
	<i>A 1-C 1</i>	2.94
	<i>A 2-D 2</i>	3.08
	<i>C 1-D 2</i>	2.89
<i>Li-Pb</i>	<i>B 1-D 1</i>	2.89
	<i>C 2-D 1</i>	2.90
	<i>A 1-D 1</i>	3.08
	<i>D 1-D 2</i>	3.00



Partendo dall'ipotesi di questa distribuzione atomica abbiamo calcolato le intensità con la formula:

$$I = H \cdot |S|^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta} \cdot A'$$

in cui  $H$  è il numero dei piani cooperanti, l'espressione in  $\cos^2 \vartheta$  contiene riuniti il fattore di Lorentz e il fattore di polarizzazione e, infine, il fattore  $A'$  tiene conto dell'assorbimento della radiazione diffratta da parte della bacchettina del preparato. Questo assorbimento è particolarmente forte per sostanze ad elevato numero atomico e per piccoli angoli di diffrazione. Il fattore  $A'$  altera abbastanza profondamente l'andamento delle intensità specie nelle interferenze ad indici bassi, talchè ci è sembrato doverlo prendere in considerazione anche nel caso nostro in cui si paragonano le intensità calcolate con quelle apprezzate a occhio sul fotogramma. Abbiamo posto  $A' = A/100$ , in cui  $A$  è il valore relativo dell'assorbimento che si deduce, quale funzione dell'angolo di riflessione  $\vartheta$ , dalla Tab. II pag. 585 delle «Tabelle Internazionali» già citate. Questa funzione  $A$  assume valori diversi a seconda del valore della grandezza  $\mu R$ , prodotto del raggio della bacchettina di preparato per il coefficiente d'assorbimento lineare  $\mu$ . Quest'ultimo si calcola a sua volta dall'espressione (Tab. Intern. p. 576):  $\mu = d \Sigma p \cdot \mu / \rho$ , in cui  $d$  è la densità (4.42) del cristallo in esame e  $p$  la frazione con cui il costituente di coefficiente d'assorbimento massico  $\mu / \rho$  contribuisce all'unità di massa. La sommatoria va estesa a tutti i componenti della sostanza in esame, nel caso nostro al piombo, che è presente per il 90% in peso, e al litio presente per il 10% in peso.

La tabella in cui sono riuniti i valori del coefficiente d'assorbimento massico non contiene quelli del litio e del piombo per la radiazione  $K\alpha$  del cobalto: li abbiamo interpolati ed abbiamo trovato:  $\mu / \rho_{Li}$  per  $K\alpha Co = 1.9$  e  $\mu / \rho_{Pb}$  per  $K\alpha Co = 357$ . In base a questi dati e al diametro del preparato abbiamo così calcolato  $\mu R = 75$  e con questo valore siamo entrati nella tabella che dà i valori relativi di  $A$ .

Infine per il calcolo di  $S$  ci siamo serviti dei fattori di diffusione atomica  $F$  di Pauling e Sherman (17) che abbiamo dedotti graficamente per i diversi valori di  $\sin \vartheta / \lambda$ , e che abbiamo corretti moltiplicandoli per  $e^{-M}$ , fattore di temperatura di Debye-Waller. Per il calcolo di questo fattore, che è anch'esso funzione di  $\sin \vartheta / \lambda$ , ci si serve della Tab. III a pag. 574 delle «Tab. Intern.», in cui si entra dopo aver determinato la funzione  $B$ , ( $e^{-M} = e^{-B(\sin \vartheta / \lambda)^2}$ ), che è diversa da elemento a elemento. Questo  $B$  si può calcolare da costanti fisiche universali quando si conosca una temperatura caratteristica di ogni elemento  $\Theta$ ; per il piombo  $\Theta$

vale 88, per il litio non abbiamo trovato un valore tabulare, ma poichè  $\Theta$  varia in prima approssimazione come la durezza dell'elemento corrispondente, abbiamo interpolato il valore di  $\Theta_{Li}$  da  $\Theta_{Na} = 202$  e  $\Theta_{Ca} = 226$  considerando che il litio ha una durezza compresa fra quella del calcio e quella del sodio. Abbiamo così desunto  $\Theta_{Li} = 210$  ed abbiamo poi calcolato il fattore di Debye-Waller in base a questo dato.

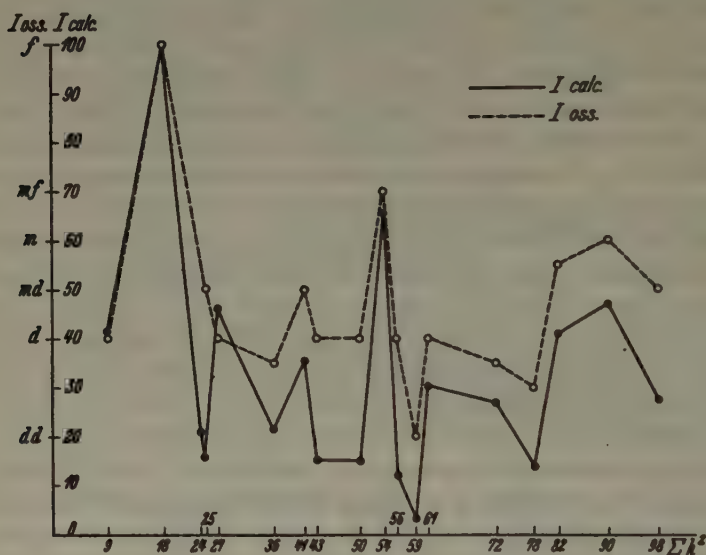


Fig. 2.

Nella tabella IV sono riportati i valori delle intensità così calcolate e quelli osservati apprezzandoli a occhio sul fotogramma. Nella figura 2 è riprodotto graficamente l'andamento delle intensità calcolate e osservate. Non è escluso che un accordo anche migliore fra intensità osservate e calcolate si possa ottenere tentando delle piccole variazioni dei parametri da noi proposti, l'accordo constatato ci sembra tuttavia sufficiente a confermare la struttura proposta per il composto  $Li_{10}Pb_3$ .

Milano, Istituto di Chimica Generale del R. Politecnico.

### Zusammenfassung.

Durch Zusammenschmelzen von Blei mit 12 Gewichtsprozent Lithium in einer Argon-Atmosphäre wurde die lithiumreichste Verbindung des Bleis hergestellt.

Tabella IV. Intensità delle interferenze di  $Li_{10}Pb_3$  nei fotogrammi delle polveri.

$h\ k\ l$			Intensità calc. $I \cdot 10^{-5}$	Intensità relative calcolate	Intensità rel. appr. a occhio	Intensità osservate
300	221		12.3 + 17.1	41	4	d
411	330		23.3 + 47.7	100	10	f
	422		14.8	20	5	m
500	430		6.1 + 5.1	15		
333	511		19.1 + 13.5	46	4	d
600	442		9.0 + 6.3	22	3.5	md
621	540	443	21.7 + 3.3 + 0.0	35	5	md
	533		10.8	15	4	d
710	550	543	0.1 + 0.1 + 10.4	15	4	d
721	633	552	7.9 + 18.0 + 20.5	66	7	mf
	642		8.7	12	4	d
731	553		1.3 + 1.1	3	2	dd
650	643		2.4 + 19.2	30	4	d
822	660		15.2 + 4.1	27	3.5	d
	752		9.8	14	3	d
910	833		0.6 + 28.7	41	5.5	md
930	851	754	3.5 + 27.4 + 2.8	47	6	m
941	853	770	7.8 + 11.7 + 0.2	28	5	md

Trotz seiner leichten Zersetzbarkeit konnte die Verbindung einer vollständigen chemischen und strukturellen Analyse unterworfen werden: sie entspricht der Formel  $Li_{10}Pb_3$ , ihre Zusammensetzung weicht somit von den Angaben in der Literatur, die von Verbindungen  $Li_4Pb$ ,  $Li_7Pb_2$  und  $Li_3Pb$  spricht, ab.

$Li_{10}Pb_3$  kristallisiert kubisch,  $a = 10.082 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ , Raumgruppe  $T_d^1$ . Die Struktur ist derjenigen von « $\gamma$ -Messing» ähnlich und läßt sich durch die von A. J. Bradley und Ph. Jones für  $Cu_9Al_4$  gegebene Atomanordnung gut erklären.

Anscheinend gelten auch für binäre Lithiumverbindungen die beiden Valenz- und Hume-Rotheryschen Regeln wie im Fall binärer Natriumverbindungen nicht.

#### Note.

1. Z. physik. Chem. B 20 (1933) 245.
2. Gazz. chim. Ital. 60 (1930) 493.
3. Z. Kristallogr. 86 (1933) 155.
4. Zintl e Brauer loc. cit. pag. 257.

5. J. Am. Chem. Soc. **55** (1933) 427
6. Z. physik. Chem. B **84** (1936) 238.
7. Zintl e Harder, loc. cit. pag. 241.
8. M. Hansen, Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Berlin, Julius Springer 1936. pag. 852—53.
9. Z. Kristallogr. **86** (1933) 395.
10. Z. physik. Chem. A **154** (1931) 85.
11. Z. Elektrochem. **41** (1935) 36.
12. Perlitz loc. cit.
13. A. J. Bradley, Crystal Structure of  $Cu_9Al_4$ . Phil. Mag. VI, 1928, II Sem. p. 879.
14. A. J. Bradley e. Ph. Jones, J. Inst. Metals **51** (1933) 131.
15. Strukturbericht Band III (1933—35) pag. 57 e 589.
16. I valori dei raggi atomici sono quelli di Goldschmidt riportati nelle Tabelle Internazionali per la determinazione delle Strutture Cristalline. Vol. II, pag. 614.
17. Z. Kristallogr. **81** (1932) 1.

Ricevuto il 20 giugno 1939.

---



# Oxide Phases with a Defect Oxygen Lattice.

By Lars Gunnar Sillén and Bengt Aurivillius (Stockholm).

When W. L. Bragg (1, 2) published the first summaries of his famous investigations on silicates, he pointed out, that in a phase the number of oxygen ions or other anions in each elementary cell will remain constant, even if, as in solid solutions, the composition of the phase can be continuously changed. If a certain kind of cations is gradually replaced by one of a higher valency, a decreasing number of cations will be needed for neutralizing the anion charges, and consequently there will be vacant points in the cation lattice.

To-day a considerable number of phases of variable composition (solid solutions) have been subject to an X-ray structure analysis (the work done on this field until 1935 is excellently summarized in a paper by G. Hägg (3). In most cases it has been found, in agreement with the views of Bragg, that the anion number of the unit cell is constant, whereas the cation number will often vary. The only cases known to us, where the opposite conditions have been found, are two mixed fluoride phases,  $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$  (Goldschmidt (4)) and  $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$  (Ketelaar and Willems (5)). In the compounds  $\text{MeF}_2$  the metal ions form a face-centered cubic lattice, and each fluorine atom is coordinated to 4 Me (" $\text{CaF}_2$ -positions"). If a certain amount of  $\text{Me}'\text{F}_3$  is dissolved in  $\text{MeF}_2$ , the metal lattice remains unchanged: according to Goldschmidt, the surplus of fluorine atoms enter " $\text{NaCl}$ -positions" in the lattice, where they are coordinated to 6 metal atoms. However, a continuous transition to  $\text{Me}'\text{F}_3$  in this way has not been obtained; the phase is stable between 0 and 20–30%  $\text{Me}'\text{F}_3$ , the pure  $\text{Me}'\text{F}_3$  having a somewhat different lattice. As far as we know, a similar state of things has not hitherto been proved in any oxide system.

Now, in each of the binary systems  $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3$ , we have found a phase of continuously variable composition, where the number of metal ions per unit cell remains constant within the whole range of composition. The number of oxygen ions will therefore vary, and if our views are correct, the structure may be in each case be described by the aid of a "full structure"  $\text{MeO}_2$  where a variable number of oxygen ions have been removed. As will be seen, in neither case do the limits of the homogeneity range correspond to or even approximate a rational composition with a well-defined lattice, which is also contrary to the conditions found in most "interstitial solutions", including the fluorides referred to above.

The present work had the following origin. During a previous work on bismuth trioxide, one of us found, that when  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  was kept molten for half an hour in a porcelain crucible, alumina and silica dissolved in it, and a simple cubic phase was formed, the structure of which was very similar to that of the pure tetragonal  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , stable at higher temperatures (6). Now it was hoped that the same cubic phase might be stabilized by adding to  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  definite amounts of impurities, in the first place, oxides of metals with similar ionic radii, such as  $\text{PbO}$  and  $\text{SrO}$ .

The procedure was very simple. Weighed amounts of the oxides were fused together in a silver crucible at about 900° C, and after 15–20 minutes of frequent stirring of the melt, the latter was poured out over a cold copper plate. The product was ground and powder photographs were taken. After a recrystallisation at 400° C for 30 minutes the strontium samples gave slightly more distinct powder lines. The

lead phase in question, however, decomposed under formation of  $Pb_3O_4$  on heating in air, showing that the conditions of equilibrium between oxides and oxygen gas may be very different in the fused and solid states.

That neither of the phases contained considerable amounts of metal ions of a higher valency than 2 for  $Pb(Sr)$ , or 3 for  $Bi$ , or superoxide ions, was proved simply by dissolving a sample of the phase in hot 6 *N* hydrochloric acid, to which a little methyl red had been added. No change of colour was observed, whereas in the presence of traces of higher oxides or superoxides, the chlorine evolved should have destroyed the dye.

Single crystals were produced by allowing a molten oxide mixture to cool very slowly, after which the silver crucible and its content were squeezed in a vice. The crystals were in the form of plates a few tenths of a millimetre on a side. They were picked out by means of a micromanipulator and fixed with canada-balm on the ends of thin glass-rods.

### The Lead-Bismuth Oxide Phase.

In the system  $PbO-Bi_2O_3$  the powder photographs showed a tetragonal phase with a very broad homogeneity area, ranging from about 29% to about 53%  $Pb$  (In this case and in the following the percentages always refer to the fraction of  $Pb$  or  $Sr$  in the total number of metal ions). In Table I are shown the edges and volume of the unit cell at different compositions, the latter remaining nearly constant. The density

Table I. Unit Cell Dimensions and Density of Lead-Bismuth Oxide of Varying Composition.

% $Pb$	$a$ Å	$c$ Å	$V$ Å <sup>3</sup>	$d$ obs.
33	4.05	4.90	80.6	9.33
40	4.03	5.00	81.1	9.32
50	3.98	5.15	81.5	9.29
53	3.96	5.19	81.6	
100	3.98	5.01	79.4	

was determined on specimens which were apparently compact and free from blowholes. It is seen from Fig. I, that the densities observed certainly disagree with those calculated from the assumption that each unit cell will contain constantly two or constantly three oxygen ions throughout the range of the phase. As a superstructure has been found (vide infra), one might suggest that the number of oxygen atoms per unit cell is not a whole number though still constant. However it is easily seen, that this would imply a very different slope of the curve density-composition. On the other hand, the measured densities agree very well with the assumption of constantly 2  $Me$  per unit cell.

Single crystals were picked out from the melts with 33 and 50%  $Pb$ . The Laue symmetry proved to be  $D_{4h}$  ( $4/mmm$ ). Rotation and Weissen-

berg photographs revealed a superstructure involving a 6-fold increase in the  $a$ -axis; no lengthening of the  $c$ -axis could be detected.

The determination of the exact positions of the 72 metal atoms in the unit cell of the superstructure would certainly be a very laborious task, even if it could be done. Moreover, we considered it to be rather unnecessary. As the superstructure is indicated only by a few very weak lines in the powder photographs, it may be concluded, that the main features of the lattice may be described by the "substructure" and that the metal atoms are but little displaced from the points of the latter.

As no systematic extinctions were found among the reflections of the "substructure" the possible tetragonal space-groups are  $D_{4h}^1$ ,  $D_{4h}^7$ ,  $D_4^1$ ,  $D_4^2$ ,  $D_{4v}^1$ ,  $D_{2d}^1$ ,  $D_{2d}^3$  and  $D_{2d}^5$ . In these, all combinations of two onefold positions were excluded by the intensities of the powder lines, as also twofold positions without a parameter and  $\pm (00z)$ . Good agreement is however found between observed and calculated intensities, if the 2  $Me$  are situated in  $(0\frac{1}{2}z, \frac{1}{2}0\bar{z})$ ,  $z = 0.22 - 0.23$ . (Tables II, III). The metal lattice may be described as a deformation of a face-centered cubic one.

Our measurements on powder photographs of a sample with 33%  $Pb$  are given in Table II and III. A few very weak reflections belonging to the superstructure have been omitted. The intensities have been calculated according to

$$100 \cos^2 2\pi lz \quad \text{for } (h+k) \text{ even;} \quad 100 \sin^2 2\pi lz \quad \text{for } (h+k) \text{ odd.}$$

Because of a certain orientation effect the powder lines are tabulated in columns of the same  $hk$ . This arrangement is discussed in connection with the strontium-bismuth oxide phase.

The oxygen positions were determined in the following way. The sum of the generally accepted ionic radii of metal and oxygen is about

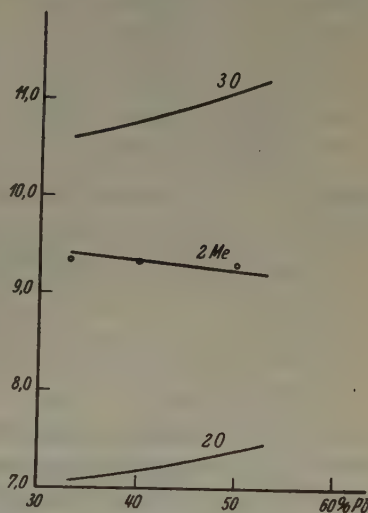


Fig. 1. Density of the lead-bismuth oxide phase. Small circles: observed densities. Curves: density calculated on the assumption of constantly 2  $O$ , or 2  $Me$ , or 3  $O$  per unit cell.

Table II. Powder Photographs of the Lead-Bismuth Oxide Phase. 33%  $Pb$ .  $CrK\alpha$  Radiation.

$hkl$	$\sin^2 \theta$ calc.	$\sin^2 \theta$ obs.	$I$ obs.	$hkl$	$\sin^2 \theta$ calc.	$\sin^2 \theta$ obs.	$I$ obs.
101	0.1338	0.1319	st	202	0.5350	0.5347	w
110	0.1590	1.1573	m	103	0.5682	0.5679	m
002	0.2172	0.2155	st	212	0.6145	0.6145	w
102	0.2967	0.2956	w	220	0.6356	0.6365	vw
200	0.3178	0.3180	w	113	0.6476	0.6468	vw
112	0.3711	0.3748	st	301	0.7694	0.7704	vw
211	0.4516	0.4507	m +	213	0.8860	0.8859	w
003	0.4887	0.4875	w				

Table III. Intensities of Powder Lines of Lead-Bismuth Oxide with 33%  $Pb$ , Observed and Calculated for  $z_{Me} = 0.22$ .

$l$	$I_{calc.}$	00 $l$	11 $l$	20 $l$	22 $l$	$l$	$I_{calc.}$	10 $l$	21 $l$	30 $l$
0	100		m	w	vw	0	0	—	—	—
1	4	—	—	—	—	1	96	st	m +	vw
2	87	st	st	w		2	14	w	w	—
3	29	w	w	vw		3	71	m	w	

2.4 Å, and so it seems very improbable, that the distance  $Me-O$  would be much less than that. By drawing spheres of radius 2.4 Å around the metal centres it is thus possible to exclude the oxygen centres from all but a few regions in the lattice. The remaining possibilities are (Fig. 2): 1. a rather large region in the neighbourhood of  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ,  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  ("Na Cl-positions"); 2. the points 000,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ,  $00\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  and their nearest surroundings ("CaF<sub>2</sub>-positions").

As each unit cell contains 2.5–2.7 O, the approximate "full structure" must allow four or at least three oxygen ions. Of the fourfold positions in the possible space groups, those that involve four O-atoms at the same height in the unit cell must be excluded as well as those where two O atoms per unit cell occupy points with the same  $x, z$  or  $y, z$  coordinates, as in these cases O—O distances of only  $a/2$ , i. e. about 2.0 Å, will occur.

Two O-atoms with the same  $x, y$ -coordinates would give O—O distances of  $c/2$  (2.45–2.6 Å), which seem improbable, especially as the  $c$ -axis is seen to diminish when the number of oxygens per unit cell is increased. For the same reason the twofold positions  $\pm (00z)$  and  $\pm (\frac{1}{2}\frac{1}{2}z)$  can be excluded.

In this way all fourfold positions are excluded except 4 ( $e$ ) of  $D_{2d}^3$ , which, however, will not agree with the possible oxygen positions



mentioned above. The same is true for the twofold position 2(c) of  $C_{4v}^1$ .

Thus, for the oxygen atoms of the substructure, the following positions remain probable: 1. the twofold  $(0\frac{1}{2}z, \frac{1}{2}0\bar{z})$  ("NaCl-positions") 2. the " $CaF_2$ -positions"  $(000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$  and  $(00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ , which are found in several space-groups as onefold or twofold positions. In  $C_{4v}^1$  1(a):  $00z$  and 1(b):  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}z$  the same points occur with a possibility of displacement, which, however, seems improbable in view of the metal positions.

The NaCl positions alone would not allow a sufficient amount of oxygen in the lattice. On the other hand, if there were only the  $CaF_2$  positions, some distances O—O would be as small as  $c/2$ , which seems improbable from reasons mentioned above.

Two different combinations of two NaCl and two  $CaF_2$  points remain possible: 1.  $(0\frac{1}{2}z, \frac{1}{2}0\bar{z})$   $z_0 \approx 0.78$  and  $(00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  2.  $(0\frac{1}{2}z, \frac{1}{2}0\bar{z})$ ,  $z_0 \approx 0.66$  and  $(000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ . In neither of these arrangements do the interionic distances agree very well with those generally accepted, but in the second case the agreement is decidedly better than in the first.

We therefore propose the following atomic arrangement<sup>1</sup>): —

$$D_{4h}^7 - P 4/nmm \quad \begin{array}{ll} 2 Me & \text{in } 2(c) \quad 0\frac{1}{2}z, \frac{1}{2}0\bar{z} \\ 2 O_1 & \text{in } 2(a) \quad 000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0 \\ 2 O_2 & \text{in } 2(c) \quad zO = 0,66 \end{array} \quad z_{Me} = \begin{cases} 0.22 & \text{for } 33\% Pb \\ 0.21 & \text{for } 50\% Pb \end{cases}$$

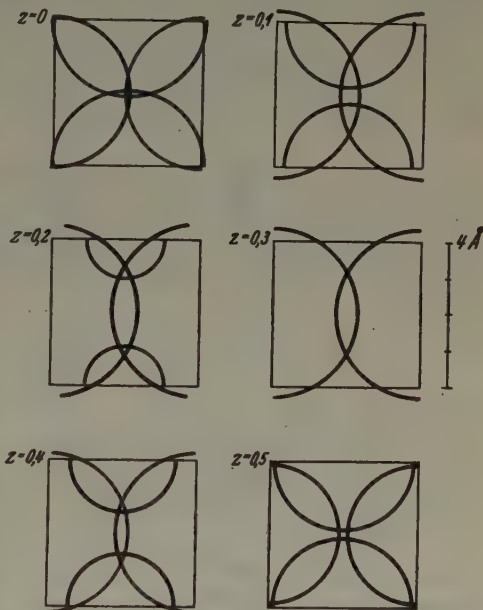


Fig. 2. Sections at right angles to the  $c$ -axis of the unit cell of a sample with 33% Pb. Spheres of radius 2.4 Å have been constructed around the metal centres. Possible oxygen positions are seen at  $z = 0$  and 0.5 ( $CaF_2$ -positions) and  $z = 0.3$  (NaCl-positions).

1) As the number of oxygen atoms per cell never exceeds 3, one might also choose only one of the positions  $000$  and  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ; though for reasons of symmetry this seems somewhat unlikely.

For 33%  $Pb$ , the following interatomic distances are found:  $Me-O_1$  2.22 Å,  $Me-O_2$ , 2.27 and 2.63 Å,  $O_1-O_1$  2.86 Å,  $O_1-O_2$  2.55 Å and for 50%  $Pb$ :  $Me-O_1$  2.26 Å,  $Me-O_2$  2.32 and 2.83 Å,  $O_1-O_1$  2.82 Å,  $O_1-O_2$  2.65 Å (see Fig. 3).

As there are only 2.5–2.7  $O$  per cell to fill up the 4 point positions, there must be a considerable number of vacant oxygen places. It is easily seen, that if the majority of the “ $NaCl$ ” oxygen atoms are taken away, the lattice will collapse.

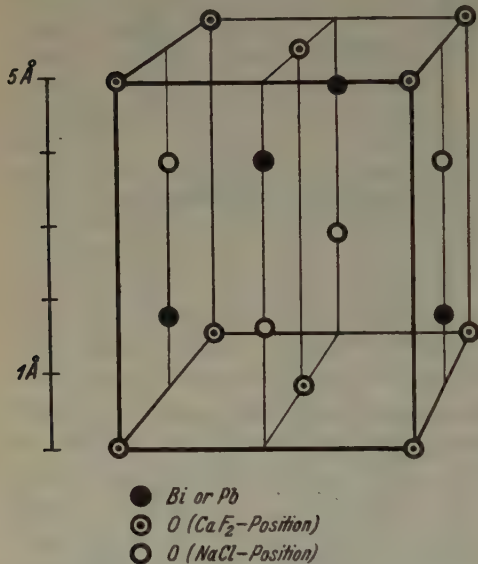


Fig. 3. Unit cell of the “full structure” of lead-bismuth oxide. Dimensions as for 33%  $Pb$ .

It might be suggested, that the  $NaCl$ -positions are completely filled, as in the structure of pure tetragonal  $PbO$  according to Levi and Natta (7), and that a varying amount of oxygen is inserted into the  $CaF_2$  positions. However, if such were the case, it seems surprising that no continuous transition has been found between the mixed phase and the pure  $PbO$ . Even if the phase might be unstable until about  $\frac{1}{4}$  of the  $CaF_2$  positions are filled, one might reasonably

expect that a linear extrapolation of the cell dimensions to 100%  $Pb$  would give values somewhere in the neighbourhood of those for tetragonal  $PbO$ . This is not the case, e. g., the  $c$ -axis is steadily increasing with increasing lead content, amounting to 5.19 Å at the phase border, as compared with only 5.04 Å for  $PbO$ .

We must therefore assume that oxygen ions and oxygen vacancies are distributed irregularly over both the  $CaF_2$  and the  $NaCl$  positions. In good agreement with this view is the fact that no continuous transition has been found between the phase and  $\beta$ - $Bi_2O_3$  (only  $CaF_2$  positions (6)) or  $PbO$  (only  $NaCl$  positions (7)).

In a great number of other compounds the anion lattice has proved to be the stable factor of the crystal structure, the cations being inserted

in suitable interstices. In this lead-bismuth oxide the conditions are reversed. It is rather remarkable that the same arrangement of metal ions—a face-centered cubic lattice, usually with some slight deformation—is found in so many lead and bismuth oxide phases: in the cubic  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  phase (6), in the tetragonal  $\text{PbO}$  (7, 8), in the tetragonal  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (6), in the tetragonal phase just discussed and in a monoclinic phase of constant composition (75%  $\text{Bi}$ , 25%  $\text{Pb}$ ), the structure of which will be published later. It is further found in the metal-oxygen sheets of several bismuth oxyhalogenides with layer lattices ( $\text{BiOX}$ , 9,  $\text{Me}_4\text{O}_4\text{X}_2$ , 10). In fact, the metal arrangement seems to be the stabilizing factor here, the anion positions being less relevant.

### The Strontium-Bismuth Oxide Phase.

Because of the similar ionic radii of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  we had expected to find some analogy between the phases in the systems  $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3$ . So far, this has not been true, though the investigation of the strontium-rich phases is not yet completed. The cause may be that the lead ions are more deformable than the strontium ions with their rigid noble-gas electronic configuration.

After the pure  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , the next bismuth rich phase observed was a rhombohedral one with the homogeneity range 14–26%  $\text{Sr}$ , forming thin plates of a yellowish green colour and a strikingly mica-like appearance. The superoxide test (vide supra) indicated no surplus oxygen.

The Laue symmetry proved to be  $D_{3d}$  ( $\bar{3}m$ ). Rotation, Weissenberg and powder photographs (Table V) gave a rhombohedral primitive unit cell with  $a = 9.6\text{--}9.8 \text{ \AA}$  and  $\alpha = 23^\circ 8\text{--}23^\circ 4$  or a thrice primitive hexagonal cell with  $a = 3.97 \text{ \AA}$ ,  $c = 28.1\text{--}28.6 \text{ \AA}$  (see Table IV). No indication of a superstructure was detected.

Table IV. Unit Cell Dimensions and Density of Strontium-Bismuth Oxide of Varying Composition.

% Sr	Hexagonal Cell			Rhombohedral Cell		
	$a \text{ \AA}$	$c \text{ \AA}$	$V \text{ \AA}^3$	$a \text{ \AA}$	$\alpha$	$d$
14	3.97	28.06	383	9.63	$23^\circ 8$	
14.6	3.97	28.13	384	9.65	$23^\circ 7$	8.09
19.6	3.97	28.35	387	9.73	$23^\circ 6$	7.80
25	3.97	28.51	389	9.75	$23^\circ 4$	7.45
26	3.97	28.59	390	9.80	$23^\circ 4$	

As no systematic extinctions were found, the possible rhombohedral space groups are  $C_{3v}^5$ ,  $D_7^3$  and  $D_{3d}^5$ . In the following discussion we shall use the hexagonal description of the lattice, since it is more apparent.

Table V. Powder Photographs of Strontium-Bismuth Oxide.  
26% *Sr. CrK $\alpha$*  Radiation.

<i>hkl</i> rh.	<i>hkl</i> hex.	$\sin^2 \theta$ calc.	$\sin^2 \theta$ obs.	<i>I</i> obs.	<i>hkl</i> rh.	<i>hkl</i> hex.	$\sin^2 \theta$ calc.	$\sin^2 \theta$ obs.	<i>I</i> obs.
100	10 $\bar{1}$	0.1125	0.1116	m	432	119	0.4620	0.4615	m
110	102	0.1172	0.1164	m	220	204	0.4684	0.4690	vvw
333	009	0.1295	0.1284	st	311	205	0.4833	0.4824	vvw
211	10 $\bar{4}$	0.1356	0.1356	m +	666	00.18	0.5178	0.5178	st
221	105	0.1508	0.1502	m	655	10.1 $\bar{6}$	0.5199		
322	107	0.1889	0.1888	w +	665	10.17	0.5727	0.5728	m
332	108	0.2131	0.2127	w +	533	20.1 $\bar{1}$	0.6370	0.6364	vvw
444	00.12	0.2303	0.2295	vw	654	11.15	0.6921	0.6918	vvw
433	10.1 $\bar{0}$	0.2706	0.2699	w	777	00.21	0.7047	(0.7054)	(vvw)
443	10.11	0.3045	0.3047	m	553	20.13	0.7133	0.7128	vw
110	110	0.3325	0.3325	m	766	10.20	0.7501	0.7506	m
555	00.15	0.3596	0.3590	m +	765	11.18	0.8503	0.8503	m
544	10.1 $\bar{3}$	0.3808	0.3807	st	877	10.22	0.8842	0.8840	m +
321	116	0.3900	(0.3888)	(vvw)					
554	10.14	0.4241	0.4241	m +					
200	20 $\bar{2}$	0.4497	0.4502	vvw					

In Fig. 4 are reproduced the measured densities and those calculated from the assumption of constantly 12 *O*, or 9 *Me*, or 15 *O* per unit hexagonal cell. The values calculated for 15 *O* are definitely too high, and

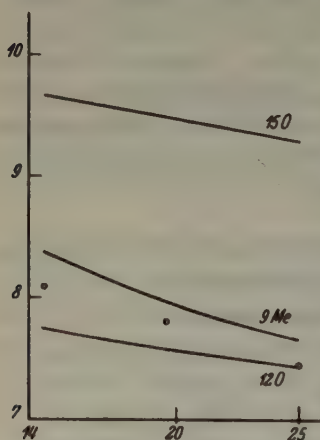


Fig. 4. Density of the strontium-bismuth oxide phase. Small circles: observed densities. Curves: density calculated on the assumption of constantly 15 *O*, or 9 *Me*, or 12 *O* per unit cell.

as it is much more probable that a density determination will give a too low than a too high value, the assumption of constantly 9 *Me* per cell seems to be decidedly preferable to that of 12 *O*.

All ninefold metal positions can at once be excluded, as they imply that all reflections with the same *hk* possess the same structure factor, which is contrary to our measurements. If we do not consider the possibility of combining three different threefold positions (00 $z$ ) in  $C_{3v}^6$ , the only remaining possibility of locating 9 *Me* is a combination of one sixfold point position  $\pm$  (00 $z$ ) and one threefold (000). (The position [00 $\frac{1}{2}$ ] becomes identical with [000] after a displacement of the origin.)

As there are 1.3–2.3 *Sr* per unit cell,



the *Sr* ions may be irregularly distributed among the *Bi* ions 1. over all *Me* positions 2. over  $\pm(00z)$  3. over (000). The structure factors of the different reflections were calculated on each of these three assumptions for a sample with 26% *Sr*. Only 3. can give a good agreement between observed and calculated intensities, and this occurs at  $z = 0.226 \pm 0.001$ .

Because of the mica-like crystal shape of the substance, a pronounced orientation effect could not be avoided and so the intensities of lines with different *hk* cannot be directly compared. In Table VI the powder lines are tabulated in columns of the same *hk*, in each of which the observed intensities can be directly compared if due regard is taken to the weakening of the lines of small  $l$  (except of course 00*l*) through orientation. The different fields in the tables indicate the ranges of the three different focusing powder cameras used. Brackets indicate that the powder line in question coincides with another *CrK* $\alpha$  or a *CrK* $\beta$  reflection.

In Table VI as a measure of the calculated intensity is tabulated the square of a conveniently normalized structure factor:

$$\left[ \frac{10}{2Bi} (0.78 Sr + 0.22 Bi + 2 Bi \cos 2\pi lz) \right]^2.$$

Table VI. Intensities of Powder Lines of Strontium-Bismuth Oxide with 26% *Sr*, Observed and Calculated for  $z_{Bi} = 0.226$ .

<i>l</i>	<i>I</i> <sub>calc</sub>	00 <i>l</i>	11 <i>l</i>	<i>l</i>	<i>I</i> <sub>calc</sub>	10 <i>l</i>	$\bar{2}0l$	21 <i>l</i>
0	164		m	1	18	m	—	—
3	3		—	2	45	m	vw	—
6	12		vw	$\bar{4}$	121	m +	vw	—
9	158	st	m	5	92	m	vw	—
12	0.2	vw	—	$\bar{7}$	35	w +	—	—
15	15	m +	vw	8	41	w +	—	—
18	142	(st)	m	$\bar{10}$	5	w	—	—
21	6	(vw)		11	52	m	vw	

<i>l</i>	<i>I</i> <sub>calc</sub>	10 <i>l</i>	$\bar{2}0l$
13	146	st	vw
14	62	m +	—
$\bar{16}$	22	(st)	—
17	69	m	
19	0	—	
20	50	m	
22	159	m +	

Because of the orientation effect, the usual improvement of  $I_{\text{calc.}}$  with a function of  $\theta$  would be fictitious. The ratio of the scattering factors  $Sr/Bi$  has been taken as 0.42, as a medium of the values 0.40–0.44 in the limits of the actual angular range. The scattering from the oxygen ions has been neglected. The agreement between observed and calculated intensities is seen to be good, except for (00.12), which, however, will have an acceptable  $I_{\text{calc.}}$  after a very small increase or decrease in  $z$ .

If the parameter  $z_{Me}$  had been exactly  $\frac{2}{3} = 0.222\dots$  the distribution of metal ions along the direction of the  $c$ -axis would have been even. Now the bismuth ions in  $\pm (00z)$  have moved from these ideal positions towards the  $Sr-Bi$  layers on the levels  $z = 0, \frac{1}{3}$  and  $\frac{2}{3}$ . This, as well as the crystal form, leads one to expect a pronounced layer lattice.

As the number of oxygen ions per unit cell is 12.3–12.9 the oxygen arrangements nearest at hand are a distribution over 15 or 18 points per cell. All 18-fold and 9-fold point positions can be excluded, since in those cases three oxygen ions per unit cell are on the same  $z$  level, which implies  $O-O$  distances of at most  $a/\sqrt{3}$  or 2.3 Å.

A combination of the threefold ( $00\frac{1}{2}$ ) and two sixfold positions is hardly probable, as it would put between two lattice layers a sheet of negative oxygen ions on a distance of 2.85 Å from the nearest ions, which are cations; an arrangement which seems electrostatically unstable.

Thus there remains a combination of three sixfold positions  $\pm (00z)$ . If one considers that the distance  $Me-O$  can scarcely fall much below 2.4 Å, there are on the axis ( $00z$ ) between  $z = 0$  and  $z = 0.5$  only two ranges of possible oxygen positions, namely,  $z = 0.084-0.142$  and  $z = 0.310-0.500$ . Now, on this part of the axis, three oxygen ions of different  $z$  parameters must be situated. If all three of them are in the second range, six oxygen ions are crowded on a distance of 10.9 Å, and the individual distances  $O-O$  can be at most 2.17 Å. Thus it is probable that one oxygen ion is situated in the first range and two in the second. The oxygen radii permit only two arrangements, namely: 1.  $z_1 \approx 0.085$ ,  $z_2 \approx 0.360$ ,  $z_3 \approx 0.455$  and 2.  $z_1 \approx 0.135$ ,  $z_2 \approx 0.310$ ,  $z_3 \approx 0.410$ . However, in the first one, the distances  $O-O$  are considerably compressed, especially in the space between the lattice-layers, where  $O-O$  distances of 2.50 Å cannot be avoided, which is contrary to previous experience with layer lattices.

We therefore propose the following structure (for 26%  $Sr$ , as before):—

$D_{3d}^5 - R\bar{3}m$	(000, $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{3}$ , $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{3}$ ) +
3 ( $Sr$ , $Bi_1$ )	in 3 (a) 000
6 $Bi_2$	in 6 (c) $00z$ , $00\bar{z}$ , $z_{Me} = 0.226$
6 $O_1$	in 6 (c) $z_1 = 0.135$
6 $O_2$	in 6 (c) $z_2 = 0.308$
6 $O_3$	in 6 (c) $z_3 = 0.413$

The interatomic distances are  $Sr(Bi_1)-O_2$  2.40 Å,  $Bi_2-O_1$  2.43 and 2.60 Å,  $Bi_2-O_2$  2.35 Å,  $Bi_2-O_3$  2.43 Å,  $O_1-O_1$  2.90 Å,  $O_1-O_3$  2.78 Å,  $O_2-O_2$  2.72 Å,  $O_2-O_3$  2.76 and 3.01 Å. In Fig. 5a section of the lattice is pictured including the axes  $(10z)$ ,  $(\frac{2}{3}\frac{1}{3}z)$ ,  $(\frac{1}{3}\frac{2}{3}z)$  and  $(01z)$ . The horizontal distances are on the same scale as the vertical ones and the whole lattice can be constructed by surrounding each kind of axis with the two others alternately at angles of  $60^\circ$ .

Assuming the ideal metal parameter  $z_{Me} = \frac{2}{3}$ , the ideal oxygen parameters would be  $\frac{5}{36}$  (0.139),  $\frac{11}{36}$  (0.306) and  $\frac{15}{36}$  (0.416). In Fig. 5, small arrows on each atom indicate the direction of displacement in the actual layer lattice from the ideal positions with an even distribution of atoms.

In this "full structure"  $MeO_2$ , which incidentally does not resemble any structure known to us, nearly one third of the oxygen points must be vacant. If most of the  $O_1$  or  $O_2$  ions are taken away, the lattice will certainly collapse. It might be that

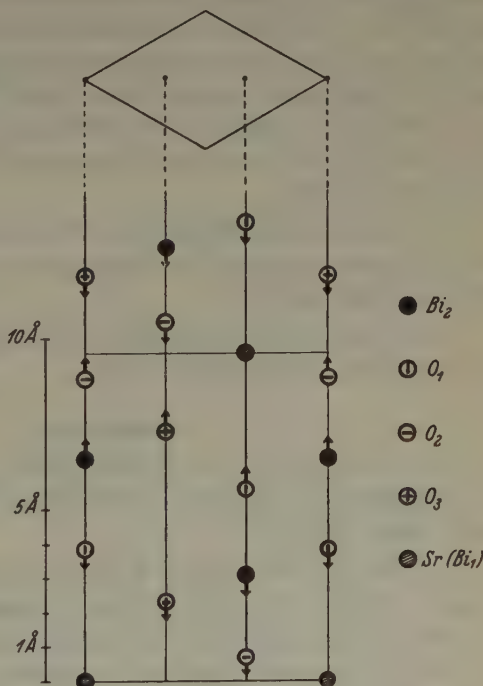


Fig. 5. Section of the "full structure" of strontium-bismuth oxide. Dimensions as for 26%  $Sr$ . The central planes of the lattice layers are indicated by horizontal lines. The atoms are displaced from their "ideal" positions in the directions of the arrows.

the  $O_1$  and  $O_2$  points are completely filled whereas only a few  $O_3$  points are occupied. This arrangement cannot be completely excluded by arguments concerning stability, though it does not seem very stable. The lattice between the sheets is supported only by the vertical lines  $Bi_2-O_2$  and it is difficult to see what prevents it from sliding laterally.

Thus we think it most probable that the vacancies in the oxygen lattice are rather equally distributed over the three different point positions. It is then easily understood, that neither of the limits of the homogeneity range represents a rational composition as  $Bi_2O_3$  or  $SrBi_2O_4$ .

Since our preliminary communication (11) we have made a few adjustments of the figures. It is possible that refined methods of analysis will make necessary a few slight revisions of the *Sr*-percentages given above, though by no means large enough to affect our conclusions. Any such revisions as well as a closer discussion of the chemical methods and of the determination of the limiting compositions of the phases, will be found in the surveys of the systems  $PbO-Bi_2O_3$  and  $SrO-Bi_2O_3$  to be published later.

We wish to thank Professor Arne Westgren for valuable discussions during our work, and also Mrs. Birgit Sillén, who has performed part of the experimental work.

One of us (L.G.S.) is indebted to Kungliga Vetenskapsakademien for a grant from its Wallmark Fund.

### Summary.

Two oxide phases with a homogeneity range have been studied, one rhombohedral in the system  $SrO-Bi_2O_3$  and one tetragonal in the system  $PbO-Bi_2O_3$ .

In both cases the number of metal ions per unit cell seems to be constant, whereas the oxygen number is variable. It is proposed that the atomic arrangements can be derived from "full structures"  $MeO_2$  by removing a suitable number of oxygen atoms. In neither case do the limits of the homogeneity range correspond to a rational composition.

It is pointed out that a face centered cubic lattice is found in several lead and bismuth oxide phases, usually with some slight deformation, and that in these cases the cation lattice rather than the anion lattice seems to be the stabilizing factor of the structure.



## References.

1. W. L. Bragg and J. West, *Proc. Roy. Soc. London* **114** (1927) 450.
2. W. L. Bragg, *Z. Kristallogr.* **74** (1930) 237.
3. G. Hägg, *Z. Kristallogr.* **91** (1935) 114.
4. V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze*, abstracted in *Strukturbericht I*, S. 186.
5. J. A. A. Ketelaar and P. J. H. Willems, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas et Belg.* **56** (1937) 29.
6. L. G. Sillén, *Ark. Kem. Mineral. Geol.* **12A**, Nr. 18 (1937).
7. G. R. Levi and E. G. Natta, *Nuovo Cimento* **3** (1926) 3.
8. R. G. Dickinson and J. B. Friauf, *J. Amer. Chem. Soc.* **46** (1924) 2457.
9. F. A. Bannister and M. H. Hey, *Min. Mag.* **24** (1935) 49.
10. L. G. Sillén, *Naturwiss.* **26** (1938) 612; *Z. anorg. allg. Chem.*, to be published.
11. L. G. Sillén and B. Aurivillius, *Naturwiss.* **27** (1939) 388.

Stockholm, University, Institution of General and Inorganic  
Chemistry.

Received June 7, 1939.

---

# Mineralien der Descloizitgruppe.

## Konichalcit, Staszizit, Austinit, Duftit, Aräoxen, Volborthit, Pyrobelonit.

Von H. Strunz, Berlin.

### Inhalt.

Die folgenden Mineralien bilden eine isodimorphe Doppelreihe; die beiden Teilreihen sind durch die Beziehung der »Morphotropie infolge innerer Verzwillingung« verknüpft.

	Monoklin		Rhombisch
Tilasit	$[AsO_4   OH]MgCa$	Adelit	$[AsO_4   OH]MgCa$
Durangit	$[AsO_4   F]AlNa$	Austinit	$[AsO_4   OH]ZnCa$
Crypholith	$[PO_4   F]MgCa$	Higginsit	$[AsO_4   OH]CuCa$
		Duftit	$[AsO_4   OH]CuPb$
		Aräoxen	$[(V, As)O_4   OH]ZnPb$
		Volborthit	$[VO_4   OH]CuCa$
		Descloizit	$[VO_4   OH](Zn, Cu)Pb$
		Mottramit	$[VO_4   OH](Cu, Zn)Pb$
		Pyrobelonit	$[VO_4   OH]MnPb$

Eine Anzahl weiterer Mineralnamen erwies sich als überflüssig.

## 1. Identität von Higginsit, Konichalcit und Staszizit.

### a) Higginsit.

Higginsit wurde 1920 von Palache und Shannon<sup>1)</sup> beschrieben und nach dem einzig bisher bekannten Vorkommen in der Higgins Mine in Bisbee, Arizona, benannt. Die von Shannon ausgeführte Analyse, Tabelle 1/I, ergibt die Formel  $[AsO_4 | OH]CuCa$  und deutet auf einen geringen Ersatz von  $AsO_4$  durch  $VO_4$  hin. Higginsit wurde ursprünglich als ein Mineral der Olivenitgruppe aufgefaßt; nach Aminoff<sup>2)</sup> ist er isomorph mit Adelit und Descloizit:

Higginsit	$[AsO_4   OH]CuCa$	$a : b : c = 0,6242 : 1 : 0,7940^2)$ .
Adelit	$[AsO_4   OH]MgCa$	$a : b : c = 0,6650 : 1 : 0,8294$ .
Descloizit	$[VO_4   OH](Zn, Cu)Pb$	$a : b : c = 0,6367 : 1 : 0,8046^3)$ .

Die hier angenommene Aufstellung von Adelit erhält man aus derjenigen von Aminoff (1933) durch die Transformation:  $a_{alt} = b_{neu}$ ,  $b_{alt} = c_{neu}$ ,  $c_{alt} = a_{neu}$ . Die Umstellung ist aus zwei Gründen gerecht-

1) Charles Palache und Earl V. Shannon, Am. Min. 5 (1920) 155.

2) G. Aminoff, Kungl. Svenska Vetensk. Handl. 11 (1933) 24.

3) F. A. Genth und G. v. Rath, Z. Kristallogr. 10 (1885) 464.

fertigt. Man bekommt eine analoge Stellung erstens zu den Mineralien der Descloizitgruppe und zweitens zu Tilasit, mit welchem Adelit durch die Beziehung der Morphotropie infolge »innerer Verzwilligung« verbunden ist<sup>1)</sup>.

Wir stellten von Higginsit Drehaufnahmen um die kristallographischen Hauptachsen sowie Pulveraufnahmen her. Aus Schichtlinien- und Äquatorreflexen ergab sich

$$\begin{aligned} a_0 &= 5,84 \text{ \AA} & b_0 &= 9,21 \text{ \AA} & c_0 &= 7,42 \text{ \AA}. \\ a_0 : b_0 : c_0 &= 0,634 : 1 : 0,806. \end{aligned}$$

Mit  $D = 4,33$  (nach Palache und Shannon) ergibt sich als Zahl der Moleküle pro Zelle 4,03; mit  $Z = 4$  ist die röntgenographisch ermittelte Dichte gleich 4,294. Die Elementarzelle enthält vier Moleküle der Strukturformel  $[AsO_4 | OH]CuCa$ .

#### b) Konichalcit.

Konichalcit wurde bereits 1847 von Breithaupt entdeckt und nach *κονια* = Kalk und *χαλκός* = Kupfer benannt. Die Ausbildung ist stets radialstrahlig faserig mit nierenförmiger, traubiger Oberfläche und deutet auf eine Entstehung aus gelförmigem Zustand hin. Das Kristallsystem ist nach dem optischen Verhalten rhombisch. Der optische Charakter wurde früher als positiv angegeben, nach Gillson<sup>2)</sup> ist er jedoch negativ und nur scheinbar positiv infolge der sphärolithischen Anordnung der Fasern, eine Erscheinung, die ja auch für Quarz, Chalcedon und viele andere Mineralien bekannt ist.

Die röntgenographische Untersuchung von Konichalcit mußte sich, da es nur derbe faserige Aggregate gibt, auf die Pulvermethode beschränken. Pulverdiagramme, die wir für Konichalcit von der Eagle Mine in Utah, U.S.A., herstellten, sind mit denjenigen von Higginsit nahezu identisch. Ein geringer Unterschied besteht nur darin, daß Konichalcit weniger scharfe Linien als Higginsit liefert. Es besitzt demnach das ehemals gelförmige Mineral kein so ideal ausgeprägtes Gitter wie der bereits makroskopisch gut kristallisierte Higginsit. Die Linienabstände der beiden Aufnahmen sind genau gleich und es haben deshalb für Konichalcit die gleichen Gitterkonstanten wie für Higginsit zu gelten.

In der chemischen Zusammensetzung unterscheidet sich Konichalcit von Higginsit durch einen etwas höheren Wassergehalt. Nach Gillson ist die Formel  $2CuO \cdot 2CaO \cdot As_2O_5 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$  mit einem Verhältnis  $Cu : Ca$

1) G. Aminoff, Kungl. Svenska Vetensk. Handl. 11 (1933) 24.

2) J. L. Gillson, Am. Min. 11 (1926) 109.

gleich 1:1. Das gegenüber Higginsit überschüssige Wasser von  $\frac{1}{4}H_2O$  pro  $AsO_4$  muß im okkludierten Zustand vorhanden sein und die Formel darf als  $[AsO_4 | OH]CuCa$  geschrieben werden.

In den optischen Eigenschaften ist gegenüber Higginsit eine geringe Abnahme der Brechungsexponenten vorhanden, die sich sehr einfach durch den höheren Wassergehalt erklärt:

Higginsit<sup>1)</sup>  $\alpha = 1,800$ ;  $\beta = 1,831$ ;  $\gamma = 1,846$ .

Konichalcit<sup>2)</sup>  $\alpha = 1,765$ — $1,790$ ;  $\beta = ?$   $1,77$ ;  $\gamma = 1,790$ — $1,810$ .

Beide Mineralien sind optisch negativ und besitzen eine starke Dispersion  $\rho > v$ . Ein einziger größerer Unterschied besteht im Winkel der optischen Achsen, der für Higginsit groß, für Konichalcit klein ist. Da jedoch für Konichalcit sehr verschiedene Werte (darunter  $2E = 88^\circ$ ) bekannt sind, bedarf es zur Klärung dieser Frage weiterer Untersuchungen. Möglicherweise besteht eine direkte Beziehung zwischen der Menge des okkludierten Wassers einerseits und der Größe der Brechungsindizes und Achsenwinkel andererseits.

Die Dichte von Higginsit ist 4,33, die des wasserhaltigen Minerals 3,9 bis 4,15. Beide Mineralien zeigen keine Spaltbarkeit, sind spröde und besitzen die Härte rund 5.

#### c) Staszizit.

Als »Staszizit« wurde 1918 von Morozewicz<sup>3)</sup> ein in radialstrahliger, faseriger Ausbildung auftretendes, rhombisches Mineral beschrieben, dessen Zusammensetzung der Formel  $[AsO_4 | OH](Cu, Zn, Ca)_2$  entspricht. Da sich die Atomquotienten von  $(Cu, Zn)O$  und  $CaO$  ziemlich gut wie 1:1 verhalten, darf die Formel wohl besser, in Übereinstimmung mit Higginsit, als  $[AsO_4 | OH](Cu, Zn)Ca$  geschrieben werden. Die Farbe des Minerals ist gelbgrün, die Härte 5,5—6;  $D = 4,227$ ; Spaltbarkeit ist nicht vorhanden. All diese Eigenschaften stimmen sehr gut mit denjenigen von Konichalcit überein und es liegt kein Grund vor, »Staszizit« als selbständigen Mineral aufzufassen. Ich möchte deshalb vorschlagen, die von Morozewicz gewählte Benennung zugunsten von Konichalcit zu streichen. Eine von Morozewicz ausgeführte Analyse ist in Tabelle 1/VII wiedergegeben.

In der Namengebung besitzt Konichalcit, gegenüber Staszizit und Higginsit, die Priorität. Da aber Higginsit das gut kristallisierte Mineral

1) E. S. Larsen und H. Berman, U.S. Geol. Survey. Bull. 848 (1934) 202.

2) Vgl. Hintzes Handbuch der Mineralogie I, 4 (1933) 862.

3) Morozewicz, Universität Krakau 1918, Abtlg. A. 1—16. Zitiert nach Hintzes Handbuch der Mineralogie I, 4 (1933) 880.



bezeichnet, ist dieser Name zu bevorzugen und Konichalcit als Varietät von Higginsit, gewissermaßen als »Gel-Higginsit« aufzufassen.

Tab. I. Analysen von Higginsit, Konichalcit und Staszizit.

	Hig- ginsit	Konichalcit					Stas- zizit	Austinit
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
$As_2O_5$	41,23	30,68	36,40	39,80	39,94	38,11	38,77	42,48
$P_2O_5$	—	8,81	1,30	0,20	0,14	—	—	—
$V_2O_5$	1,97	1,78	—	—	—	—	—	—
$CuO$	28,67	31,76	31,55	28,59	28,68	29,23	26,35	$ZnO$ 30,51
$CaO$	20,83	21,36	23,10	19,67	19,79	18,34	20,80	21,12
$H_2O$	3,41	5,61	5,15	5,55	5,52	6,45	5,46	3,47
$\Sigma$	100,37	100,00	99,80	100,00	100,00	98,72	99,76	99,91

I.  $Fe_2O_3 = 0,48$ ;  $MnO = 2,84$ ;  $H_2O(-105^\circ) = 0,08$ ; unlösl. Gangart = 0,86. Higgins-Mine, Bisbee, Arizona<sup>1)</sup>.

II.  $D = 4,123$ . Hinojosa de Cordoba, Spanien<sup>2)</sup>.

III.  $MgO = 1,90$ ;  $Fe_2O_3 = 0,40$ ;  $D = 4,15$ . Maja-Tass, Achmolinsk, Sibirien<sup>3)</sup>.

IV.  $Fe_2O_3 = 0,45$ ;  $ZnO = 2,75$ ;  $MgO = 0,61$ ;  $CO_2 = 0,98$ ;  $Ag = 0,29$ ; Rückstand = 1,11. Eagle Mine, Tintic-District, Utah<sup>4)</sup>.

V.  $Fe_2O_3 = 0,36$ ;  $ZnO = 2,86$ ;  $Mg = 0,54$ ;  $Ag = 0,30$ ;  $CO_2 = 0,97$  (aus Differenz); Gangart = 0,90. Eagle Mine, Tintic-District, Utah<sup>5)</sup>.

VI.  $Al_2O_3 = 0,85$ ;  $Fe_2O_3 = 0,20$ ;  $MnO_2 = 1,28$ ;  $CO_2 = 1,95$ ;  $SiO_2 = 1,32$ ;  $H_2O(-110^\circ) = 0,99$ ;  $D = 3,9$ . Bristol Mine, Lincoln County, Nevada<sup>6)</sup>.

VII.  $ZnO = 7,21$ ;  $FeO = 0,62$ ;  $MgO = 0,27$ ;  $MnO = 0,14$ ;  $SiO_2 = 0,14$ ;  $D = 4,227$ . Miedzianka bei Kielce, Lysa Gora<sup>7)</sup>.

VIII.  $Sb_2O_5 = 0,53$ ;  $Fe_2O_3 = 0,69$ ;  $MnO = 0,12$ ;  $H_2O(105^\circ) = 0,12\%$ ; Unlöslich = 1,11. Lilli Mine bei Lomitos, Bolivien<sup>8)</sup>.

## 2. Austinit.

Austinit wurde erstmalig 1935 von L. W. Staples von Gold Hill in Utah beschrieben und zu Ehren von Professor Austin F. Rogers benannt<sup>9)</sup>. Nach W. Brendler<sup>10)</sup> besteht Identität zwischen Austinit und dem von F. Ahlfeld und R. Mosebach<sup>11)</sup> beschriebenen Brickerit,

1) Charles Palache und Earl V. Shannon, Amer. Min. 5 (1920) 155.

2) F. W. Fritzsche, Pogg. Ann. 77 (1849) 180.

3) L. Michel, Bull. soc. fr. Min. 32 (1909) 50.

4) G. S. Mackenzie, Min. Mag. 6 (1885) 181.

5) W. F. Hillebrand, Z. Kristallogr. 11 (1886) 286.

6) Anal. E. V. Shannon bei J. L. Gillson, Amer. Min. 11 (1926) 109.

7) Morozewicz, Universität Krakau 1918, Abtlg. A. 1—16.

8) W. Brendler, Amer. Min. 23 (1938) 347.

9) L. W. Staples, Amer. Min. 20 (1935) 112.

10) W. Brendler, Amer. Min. 23 (1938) 347.

11) F. Ahlfeld und R. Mosebach, Zbl. Min. (A) (1936) 226 und (1936) 287.

dem nach einer Analyse von W. Brendler (Tabelle 1/VIII) die Zusammensetzung  $[AsO_4|OH]ZnCa$  zukommt. Austinit kristallisiert wahrscheinlich rhombisch-bisphenoidisch, soll aber dem Sarkinit analog sein. Letzteres kann jedoch auf Grund der chemischen Zusammensetzung nicht zutreffen; denn Sarkinit,  $[AsO_4|OH]Mn_2$ , enthält nur Kationen mit der Koordinationszahl VI, während *Ca* durchwegs eine höhere Koordinationszahl besitzt, was besagt, daß *Mn* und *Ca* strukturell ungleichwertig sind. Es handelt sich nach dieser Überlegung bei Austinit entweder um ein Mineral der Tilasit-Durangit oder Adelit-Descloizitgruppe.

Das hiesige Institut besitzt aus den Händen des Herrn Dr. F. Ahlfeld ein sehr großes Stück von parallelschichtig angeordnetem, krustenförmigen Austinit. Die Art der faserigen Anordnung senkrecht zur Oberfläche entspricht durchaus derjenigen von Aräoxen und manchen Descloiziten. Eine Aufnahme nach dem Pulververfahren ergab Übereinstimmung mit den Mineralien der Descloizitgruppe und zeigt gleiche Linienabstände wie diejenige von Higginsit. Es darf daraus geschlossen werden, daß für Austinit innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Gitterkonstanten wie für Higginsit anzunehmen sind.

### 3. Volborthit, Calciovolborthit, Tangeit.

Da Kalk- oder Calciovolborthit mit dem eigentlichen Volborthit nichts zu tun haben sollen, schlagen Nenadkewitsch und Volkov<sup>1)</sup> für ersteren den Namen Tangeit vor. Tangeit besitzt die Formel  $[VO_4|OH]Cu(Ca, Cu)$ , nach der ein Ersatz von *Ca* durch *Cu* möglich sein soll. Es würde das größere *Ca* durch das kleinere *Cu* vertreten, was man sich tatsächlich leichter als eine umgekehrte Vertretung vorstellen kann. Da aber Tangeit nur in krustenförmigen, traubigen Aggregaten vorkommt, wurden vielleicht die Analysen an unreinem Material durchgeführt, so daß in den reinen Mikrokriställchen möglicherweise das Verhältnis *Cu:Ca* doch gleich 1:1 ist.

Wie schon angedeutet, konnten ausgebildete Kristalle von Tangeit bisher nicht gefunden werden. Man kennt deshalb weder das Achsenverhältnis noch das Kristallsystem. Herr J. Schroeter, Berlin-Charlottenburg, hat uns in freundlicher Weise Tangeit vom Paradox Valley in Montrose County, Colorado, zur Verfügung gestellt. Wir fertigten damit Pulveraufnahmen an und konnten darauf etwa sieben Linien feststellen, die in Lage und Intensität mit den stärksten Linien der Higginsit-

1) K Nenadkewitsch und P. Volkov, C. R. Acad. Sc. URSS. (1926) 43. Zitiert nach Ref. N. Jahrb. A 1927. I. 36.

aufnahmen übereinstimmen. Tangeit hat demnach die gleiche Struktur wie die Mineralien der Descloizitgruppe.

Der Vollständigkeit wegen stellten wir Pulverdiagramme auch für Volborthit von Friedrichsroda und für Tangeit von Thuja Mujun im Ferghanabecken her. Es war überraschend daß beide Aufnahmen identisch sind und auch mit der Aufnahme für Tangeit von Paradox Valley übereinstimmen. Etwas größere Unterschiede ergab die Aufnahme von Volberthit von Perm in Rußland. Es ist nach all dem anzunehmen, daß Volborthit und Tangeit strukturell identisch sein werden. Die Untersuchung ist jedoch zweckmäßigerweise auf weitere Vorkommen auszudehnen. Der Name Tangeit ist wahrscheinlich fallen zu lassen.

#### 4. Duftit.

Das Mineral Duftit kennt man bisher nur von der Tsumeb-Grube in Deutsch-Südwestafrika. Es wurde 1920 von O. Pufahl<sup>1)</sup> erstmalig beschrieben und nach Herrn Bergrat G. Duft benannt. Nach Pufahl ist die Formel  $2Pb_3(AsO_4)_2Cu_3(AsO_4)_2 \cdot 4Cu(OH)_2$ , die man auch einfach als  $[AsO_4 | OH]CuPb$  schreiben darf, da das Verhältnis  $Cu : Pb$  möglicherweise nahe 1 : 1 ist. Außer den in der Formel angegebenen Bestandteilen, ergab die Analyse noch geringe Mengen Zink und Calcium, von denen ersteres das Kupfer und letzteres das Blei isomorph ersetzen werden. Meßbare Kristalle wurden bisher nicht gefunden; sie ähneln nach Pufahl denen des Olivenits. Die Dichte ist 6,49.

Wir erhielten durch Herrn Prof. Dr. H. von Philipsborn in Freiberg eine hervorragende Stufe von Duftit zur Untersuchung zur Verfügung gestellt und verwendeten davon ein etwa hirsekorngroßes Kriställchen zur Herstellung einer Pulveraufnahme. Die zu beobachtenden Linien beweisen durch ihre Lage gegenüber den Aufnahmen von Higinisit usw., daß Duftit zur Descloizitreihe gehört.

#### 5. Descloizit, Mottramit, Aräoxen, Psittacinit, Eusynchit, Chuent.

Nach den röntgenographischen Untersuchungen von F. A. Bannister<sup>2)</sup> sind Dechenit, Psittacinit und Chileit mit Descloizit identisch und die drei Bezeichnungen zu kassieren. Cuprodescloizit ist mit Mottramit identisch, so daß auch »Cuprodescloizit« nicht mehr zu verwenden ist; »Mottramit« besitzt die Priorität. Bannister hat alle diese Mineralien röntgenographisch untersucht und festgestellt, daß die Schwankungen der Zelldimensionen unbedeutend sind. Der Zn-Gehalt

1) O. Pufahl, Zbl. Mineral. (1920) 295.

2) F. A. Bannister, Min. Mag. 23 (1934) 376.

und umgekehrt der *Cu*-Gehalt können zwischen 0 und 4 Atomen pro Elementarzelle schwanken; die Summe (*Zn* + *Cu* + *Fe* + *Mn*) ist stets gleich 4. Es liegt eine vollkommen isomorphe Reihe der zinkreichen und kupferreichen Descloizite vor. Es ist zweckmäßig, mit Bannister die zinkreichen Endglieder mit Descloizit und die Glieder mit mehr als 2 *Cu* pro Elementarzelle (mehr als 10% *CuO*) als Mottramit zu bezeichnen.

Wir haben der Vollständigkeit halber von folgenden Mineralien bestimmter Fundorte Pulverdiagramme hergestellt und konnten daran stets Übereinstimmung mit Descloizit beobachten:

Eusynchit von Hofgrund und von Zähringen bei Freiburg in Baden; Aräoxen von Schlettenbach in der Pfalz; Dechenit von Nieder-Schlettenbach (Pfalz) und von der Mammoth Mine in Arizona; Psittacinit von der Iron Rod Mine im Silver Star Distrikt in Montana.

In einer früheren Mitteilung wiesen wir bereits auf die strukturelle Übereinstimmung von »Aräoxen« mit Descloizit hin und schlugen vor, diese Bezeichnung für arsenhaltigen Descloizit  $[(V, As)O_4 | OH]ZnPb$  beizubehalten<sup>1)</sup>.

Brackebuschit, dem nach A. Döring<sup>2)</sup> die Formel  $[VO_4 | OH]Pb_2$  zukommt, besitzt im Gegensatz zu Descloizit pro Formeleinheit zwei sehr große Kationen. Eine Pulveraufnahme dieses Minerals zeigt ausgesprochene Verschiedenheit gegenüber den Aufnahmen der Descloizit-mineralien. Brackebuschit steht also in keiner engeren Beziehung zur Descloizitreihe.

## 6. Pyrobelonit.

Das Mineral wurde 1919 von G. Flink erstmalig von Långban in Schweden beschrieben<sup>3)</sup>, wo es in schön ausgebildeten und sehr kleinen Kristallen vorkommt. Die Zusammensetzung entspricht der Formel  $[VO_4 | OH]Mn(Pb, Mn)$ , mit geringen Mengen Eisen, Magnesium und Calcium, von denen *Fe* und *Mg* das Mangan, *Cu* das Blei isomorph ersetzen werden. Das Verhältnis *Mn*:*Pb* ist nach der Analyse von Flink 35:22, so daß ein Teil des Bleis auch durch Mangan ersetzt sein muß. Es ist hier ähnlich wie bei Volborthit und Duftit, daß das größere Kation mit dem kleineren diadoch ist, nicht umgekehrt, wie es durch die nicht ganz richtigen Formeln in Hintzes Handbuch zum Ausdruck kommt<sup>4)</sup>.

1) H. Strunz, Die Naturwissenschaften 27 (1939) 423.

2) A. Döring, Bol. Acad. Cienc. Córdoba 5 (1883) 441. Zitiert nach Hintzes Handbuch der Mineralogie I, 4 (1933) 671.

3) G. Flink, Geol. Fören. Förh. 41 (1919) 433.

4) Hintzes Handbuch der Mineralogie I, 4 (1933) 673.



G. Flink bestimmte sehr genau das Achsenverhältnis, das wir aber, um Analogie mit der Aufstellung von Descloizit zu erhalten, mit vertauschtem  $a$  und  $c$  schreiben:

$$a:b:c = 0,65091:1:0,80402 \text{ (rhombisch).}$$

In dieser Aufstellung wird die Längsachse der nadelig ausgebildeten Kristalle zu  $a[100]$  und die von Flink beobachteten Formen erhalten folgende neue Symbole:

$$\begin{aligned} a\{100\} &= c\{001\}; m\{110\} = \{011\}; n\{120\} = \{021\}; e\{210\} = \{012\}; \\ d\{011\} &= \{110\}; f\{031\} = \{130\}; c\{001\} = a\{100\}; p\{111\} = \{111\}; \\ o\{221\} &= \{122\}. \end{aligned}$$

Herr Prof. Dr. P. A. Quensel, Stockholm, stellte uns freundlicherweise eine Pyrobelonitstufe von dem einzigen Fundort Långban zur Verfügung. Wir verwendeten davon ein etwa 0,3 mm langes und 0,1 mm dickes Kriställchen zur Herstellung von Schwenk- und Drehaufnahmen und bestimmten aus den Abständen der Schichtlinien- und Äquatorreflexe die Gitterkonstanten.

Pyrobelonit	$a_0 = 6,22 \text{ \AA}$	$b_0 = 9,57 \text{ \AA}$	$c_0 = 7,74 \text{ \AA}$
	$a_0:b_0:c_0 = 0,650:1:0,809.$		
Descloizit <sup>1)</sup>	$a_0 = 6,05 \text{ \AA}$	$b_0 = 9,39 \text{ \AA}$	$c_0 = 7,56 \text{ \AA}$
	$a_0:b_0:c_0 = 0,644:1:0,805.$		

Wir haben keine Pulveraufnahmen hergestellt, da das Material zu wertvoll ist und sich bereits mit Hilfe der Drehaufnahmen eindeutig die Zugehörigkeit zur Descloizitgruppe erweisen ließ.

## 7. Zusammenfassung.

G. Aminoff hat 1933 erkannt, daß die Substanz  $[AsO_4 | OH]MgCa$  in zwei Modifikationen, monoklin als Tilasit und rhombisch als Adelit, vorkommt<sup>2)</sup>. Die Elementarzelle von Adelit entsteht aus derjenigen von Tilasit durch eine Art »innere Verzwillingung«; bei welcher (100) der monoklinen Zelle als Zwillingsene aufzufassen ist (Fig. 1):

Tilasit <sup>3)</sup>	Adelit <sup>2)</sup>
$a_0 = 6,66 \text{ \AA}$	
$a_0 \sin(180^\circ - \beta) = 5,71 \text{ \AA}$	$a_0 = 5,88 \text{ \AA}$
$b_0 = 8,95 \text{ \AA}$	$b_0 = 8,85 \text{ \AA}$
$c_0 = 7,56 \text{ \AA}$	$c_0 = 7,43 \text{ \AA}$
$\beta = 120^\circ 59'.$	

1) Nach Bannister.

2) G. Aminoff, Kungl. Svenska Vetensk. Handl. 11 (1933) 28.

3) H. Strunz, Z. Kristallogr. 96 (1937) 7.

Die rhombische Zelle hat das gleiche Volumen wie die monokline, so daß eher eine Analogie zu Eudidymit-Epidymit<sup>1)</sup> als zu Epidot-Zoisit<sup>2)</sup> oder zu den Pyroxenen und Amphibolen<sup>3, 4)</sup> besteht, wo die rhombische Zelle das doppelte Volumen der monoklinen besitzt.

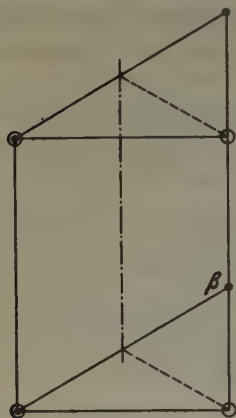


Fig. 1. Elementarzelle von Tilasit (●) und Adelit (○). Projektion auf  $b$  (010).

Zwischen Tilasit  $[AsO_4|OH]MgCa$  und Titanit  $[SiO_4|O]TiCa$  besteht die Beziehung der Isotypie<sup>5)</sup>, die auf Grund der Strukturbestimmung von Durangit durch P. Kokkoros<sup>6)</sup> auch für Durangit—Titanit nachgewiesen wurde. Auf die Zusammengehörigkeit von Tilasit, Durangit und Crypholith hat Verf. hingewiesen<sup>7)</sup>.

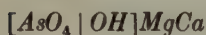
Aminoff hat in der oben genannten Arbeit erstmalig ausgesprochen, daß Higginsit, Adelit und Descloizit isomorph sein werden. Ungefähr zur selben Zeit wies Bannister in der bereits zitierten Arbeit nach, daß eine Reihe der in niedrigen Krusten vorkommenden Blei-Zink-Kupfer-Vanadate (Dechenit, Eusynchit, Psittacinit, Chileit) mit Descloizit bzw. Mottramit identisch sind.

Die vorliegende Arbeit zeigt nun die Identität von Konichalcit und Staszizit mit Higginsit und weist nach, daß Austinit, Volborthit, Duftit und Pyrobelonit die gleiche Struktur wie Descloizit besitzen. Für Higginsit und Pyrobelonit ließen sich mit Hilfe von Drehaufnahmen die Gitterkonstanten bestimmen; für die übrigen Mineralien mußte sich die röntgenographische Untersuchung, da es keine Einkristalle gibt, auf die Pulvermethode beschränken. Tangeit und Calciovolborthit sind wahrscheinlich mit Volborthit strukturell identisch. Es läßt sich nun zusammenfassend die folgende Übersicht geben.

#### Monoklin:

##### 1. Tilasit

$$a_0 = 6,66 \text{ \AA} \quad b_0 = 8,95 \text{ \AA} \quad c_0 = 7,56 \text{ \AA} \\ \beta = 120^\circ 59'$$



$$a_0 : b_0 : c_0 = 0,744 : 1 : 0,845^5).$$

1) W. H. Zachariasen, Norsk geol. tidsskr. 10 (1929) 449; T. Ito, Z. Kristallogr. 88 (1934) 142.

2) H. Strunz, Z. Kristallogr. 92 (1935) 402.

3) B. E. Warren und D. I. Modell, Z. Kristallogr. 75 (1930) 1 und 161.

4) T. Ito, Z. Kristallogr. 90 (1935) 151.

5) H. Strunz, loc. cit. p. 11.

6) P. Kokkoros, Z. Kristallogr. 99 (1938) 38.

7) H. Strunz, Zbl. Min. (1938) 59.

2. Durangit  $a_0 = 6,53 \text{ \AA}$   $b_0 = 8,46 \text{ \AA}$   $c_0 = 7,30 \text{ \AA}$   
 $\beta = 119^\circ 22'$   
 $[AsO_4 | F]AlNa$   $a_0 : b_0 : c_0 = 0,772 : 1 : 0,856$  (Kokkoros<sup>1</sup>).
3. Cryphiolith  $a : b : c = 0,736 : 1 : 0,856$   $\beta = 117^\circ 33'2$   
 $[PO_4 | F]MgCa$ .
4. Titanit  $a_0 = 6,55 \text{ \AA}$   $b_0 = 8,70 \text{ \AA}$   $c_0 = 7,43 \text{ \AA}$   $\beta = 119^\circ 43'$   
 $[SiO_4 | O]TiCa$   $a_0 : b_0 : c_0 = 0,753 : 1 : 0,854$  (Zachariasen<sup>2</sup>), Aufstellung Des Cloizeaux.
- Rhombisch:
1. Adelit  $a_0 = 5,88 \text{ \AA}$   $b_0 = 8,85 \text{ \AA}$   $c_0 = 7,43 \text{ \AA}$   
 $[AsO_4 | OH]MgCa$   $a_0 : b_0 : c_0 = 0,664 : 1 : 0,840$  (Aminoff).
2. Austinit Mikrokristallin. Nachweis der Zugehörigkeit zur Descloizitgruppe durch Pulveraufnahmen. Gitterkonstanten sehr ähnlichen von Higginsit.
3. Higginsit  $a_0 = 5,84 \text{ \AA}$   $b_0 = 9,21 \text{ \AA}$   $c_0 = 7,42 \text{ \AA}$   
 $[AsO_4 | OH]CuCa$   $a_0 : b_0 : c_0 = 0,634 : 1 : 0,806$ .
4. Duftit Schlechte kristallographische Entwicklung. Pulveraufnahmen.
5. Aräoxen Mikrokristallin. Nachweis der Isomorphie mit Descloizit durch Pulveraufnahmen.
6. Volborthit (Tangeit) Mikrokristallin. Nachweis der Zugehörigkeit zur Descloizitgruppe durch Pulveraufnahmen.
7. Descloizit  $a_0 = 6,05 \text{ \AA}$   $b_0 = 9,39 \text{ \AA}$   $c_0 = 7,56 \text{ \AA}$   
 $[VO_4 | OH](Zn, Cu)Pb$   $a_0 : b_0 : c_0 = 0,644 : 1 : 0,805$  (Bannister).
8. Mottramit Nach Bannister nahezu gleiche Gitterkonstanten wie Descloizit (festgestellt an Hand von Pulveraufnahmen).  
 $[VO_4 | OH](Cu, Zn)Pb$
9. Pyrobelonit  $a_0 = 6,22 \text{ \AA}$   $b_0 = 9,57 \text{ \AA}$   $c_0 = 7,74 \text{ \AA}$   
 $[VO_4 | OH]Mn Pb$   $a_0 : b_0 : c_0 = 0,650 : 1 : 0,809$ .

Die Frage, ob zwischen diesen Mineralien Isotypie oder Isomorphie vorliegen wird, läßt sich auf Grund der ziemlich häufig vorkommenden Mischkristalle in der Hauptsache zugunsten der Isomorphie entscheiden; doch hat es den Anschein, als ob *Ca* und *Pb* nicht in dem gleichen Ausmaß wie die übrigen Ionen diadoch sein können. Die allgemeine Strukturformel dieser Mineralien ist  $[RO_4 | (OH, F)]R^{KVI}A$ . Als Kationen mit der Koordinationszahl IV treten Arsen, Vanadium und gelegentlich Phos-

1) Siehe Fußnote 6, Seite 504.

2) Siehe Fußnote 7, Seite 504.

3) W. H. Zachariasen, Z. Kristallogr. 78 (1930) 7.

phor auf, als  $R^{KVI}$ -Ionen kommen *Mg*, *Zn*, *Cu* und das in seinem Ionenradius etwas größere *Mn* in Betracht. Es wird möglich sein, daß auch dreiwertige  $R^{KVI}$ -Ionen und gleichzeitig einwertige *A*-Ionen, und umgekehrt, die Stelle von  $R^{KIV}$  *A* einnehmen; man vergleiche etwa den Durangit.

Im Volborthit, Duftit und Pyrobelonit kann *A* durch  $R^{KVI}$  vertreten werden, während es in keinem dieser Mineralien möglich zu sein scheint, daß umgekehrt das kleinere Kation durch das größere vertreten wird. Tatsächlich besitzt Brackebuschit, mit der Strukturformel  $[RO_4|(OH)]A_2$  (S. 502), eine ganz andere Struktur als die Mineralien der Descloizitgruppe.

Die Gittersymmetrie scheint nicht für alle diese Mineralien die gleiche zu sein. G. Hägele<sup>1)</sup> hat kürzlich diesbezügliche Untersuchungen für Adelit und Descloizit begonnen und festgestellt, daß die wahrscheinliche Raumgruppe von Adelit  $D_2^4$  und diejenige von Descloizit, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Bannister,  $D_{2h}^{16}$  ist.  $D_2^4$  ist Untergruppe von den  $D_{2h}^{16}$ . Zur Erklärung des Unterschiedes gibt es zwei Möglichkeiten: entweder werden im Descloizit geringe Abweichungen der Sauerstoffe von den  $D_{2h}^{16}$ -Lagen durch die stark streuenden Metallionen »überschattet«, oder bei Adelit treten die sehr schwachen, gegen  $D_{2h}^{16}$  sprechenden Reflexe nur infolge von Gitterdefekten durch isomorphen Ersatz oder infolge von Umweganregungen auf. Die erstere, bereits von Hägele gegebene Deutung hat mehr Wahrscheinlichkeit für sich als die zweite.

Ich bin mehreren Fachkollegen und Freunden der Mineralogie für die großzügige Überlassung seltener Mineralien zur Ausführung der vorliegenden Arbeit sehr zu Dank verpflichtet. Die Herren Professoren P. A. Quensel und H. von Philipsborn stellten mir Pyrobelonit und Duftit zur Verfügung; Herr Dr. A. Scholz (Regensburg) und Herr cand. chem. J. Schroeter überließen mir Konichalcit, Volborthit und Aräoxen.

Herrn Prof. Dr. P. Ramdohr danke ich auch an dieser Stelle für sein reges Interesse an der Ausführung der vorliegenden Arbeit.

1) G. Hägele, N. Jb. 75 (1939) 404.

Berlin, Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität.

Eingegangen am 3. Juli 1939.



# Magnetic Studies on Braunite, $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$ .

By K. S. Krishnan and S. Banerjee,

Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta.

## 1. Some General Features of the Magnetic Properties of Manganese Salts.

In some recent papers we have described magnetic studies on single crystals of several manganese salts<sup>1</sup>). These salts are of great interest magnetically. Let us first consider ionic salts of divalent manganese. The  $\text{Mn}^{2+}$  ion is in the  $S$ -state,  ${}^6S_{5/2}$ , and the Stark-splitting of its energy levels in the strong, and generally asymmetric, electric fields obtaining in the crystals is naturally very narrow. These salts have therefore very little magnetic anisotropy, and their susceptibilities follow closely the Curie law,  $\chi = C/T$ , and the salts are very suitable as working materials for the production of low temperatures by the adiabatic demagnetization method of Debye and Giauque.

Let us next consider ionic salts of tetravalent manganese. The  $\text{Mn}^{4+}$  ion is in the  ${}^4F_{3/2}$  state, and in the Stark-pattern produced in the crystalline electric fields, the lowermost level has no orbital degeneracy—though it has a four-fold spin degeneracy—and at ordinary temperatures almost all the  $\text{Mn}^{4+}$  ions will occupy this level, since the separation of the other levels from this level is large. Hence the salts of tetravalent manganese also should have very little magnetic anisotropy, and should obey the Curie law. Though no crystals containing the  $\text{Mn}^{4+}$  ion have been studied experimentally, those containing the  $\text{Cr}^{3+}$  ion, which also is in the  ${}^4F_{3/2}$  state, have been studied<sup>2</sup>), and their anisotropies are found to be very small, almost as small as if the  $\text{Cr}^{3+}$  ion were in the  $S$ -state, and their susceptibilities do conform to the Curie law.

In contrast with the  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  ions, which are both feebly anisotropic, the  $\text{Mn}^{3+}$  ion, whose ground state is  ${}^5D_0$ , should have a relatively large anisotropy. This result also is verified experimentally. In a recent paper we utilized this contrast in the magnetic behaviour

1) Philos. Trans. Roy. Soc. London **235** (1936) 343, double sulphates and double selenates of manganese, of the Tutton type; Z. Kristallogr. **99** (1938) 499, rhodochrosite,  $\text{MnCO}_3$ ; Nature **142** (1938) 717, manganite  $\text{MnO}(\text{OH})$ .

2) Krishnan, Mookherji and Bose, Philos. Trans. Roy. Soc. London, **238** (1939) 125.

of the  $Mn^{2+}$  and  $Mn^{4+}$  ions on one side, and the  $Mn^{3+}$  ions on the other, to decide the question of the valency of the manganese atoms in manganite,  $MnO(OH)$ ; from the observed feeble anisotropy of the crystal it was concluded that the  $Mn$  atoms in it can not be trivalent, and are presumably half of them divalent and the other half tetravalent<sup>1</sup>).

## 2. The Chemical Composition of Braunite and the Valencies of its $Mn$ -Atoms.

The chemical composition of braunite is generally represented by the formula  $3 Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$ , according to which one of the  $Mn$  atoms in the molecule is divalent and the remaining six are trivalent. It has been observed, however, that chemically the oxide in braunite behaves in many ways differently from the artificially prepared hemitrioxide of manganese, and in particular that it behaves more like a salt than like an oxide. The formula  $Mn MnO_3$  has therefore been suggested in preference to  $Mn_2O_3$ <sup>2</sup>). In other words, braunite is regarded as a manganoous salt of metamanganoous acid, mixed with the metasilicate  $MnSiO_3$ . According to this formula the manganese atoms in braunite are four of them divalent, and the remaining three tetravalent; none of them is trivalent. The magnetic anisotropy of the crystal should then be very feeble, whereas the presence of trivalent manganese will give the crystal, which is tetragonal, a relatively large anisotropy. A measurement of the magnetic anisotropy of the crystal should therefore enable us to decide, in the same manner as in manganite, between the two alternative structures.

## 3. Earlier Magnetic Measurements on Braunite.

Some rough measurements have been made by Rao<sup>3</sup>) on the magnetic properties of this crystal at room temperature. The specimen with which he worked was of density 4.8, and had the following composition:— $Mn$  54%,  $Fe$  2.5%, and the rest silica and oxygen. He found the susceptibility of the crystal along its tetragonal axis to be less than that for directions perpendicular to the axis by about 2%, and the mean susceptibility to be about  $400 \times 10^{-6}$  per c.c., or  $83 \times 10^{-6}$  per gram, of the crystal. This value for the mean susceptibility is apparently very low, and we have therefore made fresh measurements on the magnetic constants of this important mineral.

1) Nature, loc. cit.; Trans. Faraday Soc. in course of publication.

2) See J. W. Mellor, Treatise on Inorganic Chemistry 12, 236, and L. L. Fermor, Mem. Geol. Survey India 37 (1909) 52.

3) K. Seshagiri Rao, Proc. Indn. Assocn. Cultn. Sc. 6 (1920) 87.

#### 4. Measurement of the Mean Susceptibility.

We shall first take up the measurement of the mean susceptibility. This was done with the powdered crystal, by the well-known Föex-Forrer method, and the results are given in Table I.  $K$  denotes the mean susceptibility per gram of the crystal.

Table I.

Temp. °K	$K \times 10^6$	$K(T-76)$
301.8	145.5	.0329
315.1	137.3	.0328
337.5	124.5	.0326
375.6	107.3	.0322
418.2	94.5	.0323
454.8	86.3	.0327
495.4	77.3	.0324
527.7	72.6	.0328
578.9	65.4	.0329
628.7	59.7	.0330
653.1	57.4	.0331
668.1	55.2	.0327

mean = .0327

In Fig. 1 the reciprocal of the susceptibility is plotted against the absolute temperature  $T$ . (We have not corrected the values of  $K$  for the diamagnetism of the crystal, since the diamagnetism will be of the order of  $0.4 \times 10^{-6}$  per gram, which even at the highest temperature of our measurement is only 0.7% of the observed susceptibility, and is therefore very small.) As will be seen from the figure, the values of  $1/K$  plot into the straight line defined by the equation

$$K = \frac{0.0327}{T-76}.$$

The large value of the Curie temperature, namely  $76^\circ \text{K}$ , is

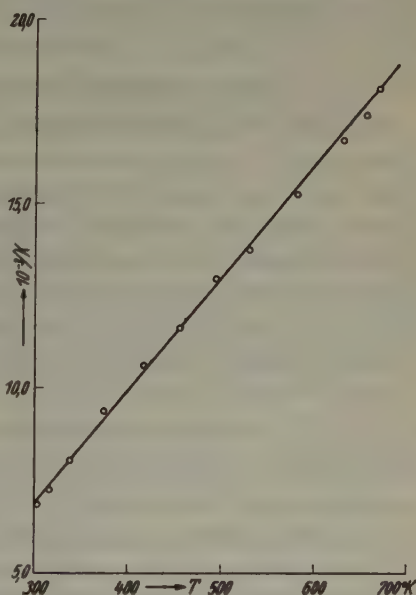


Fig. 1.

understandable in view of the high concentration of the  $Mn$  atoms in the crystal, and the consequent large interaction between their spin moments.

Now the mineral with which we made the susceptibility measurements, had the following composition: manganese 54%—the formula  $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$  gives 63.6% manganese—iron (ferrous) 1.2%, and the rest practically oxygen and silica. Since ferrous salts have roughly the same mean susceptibility as manganese salts, the correction for the iron impurity is easily made; its effect will be equivalent to increasing the percentage of  $Mn$  in the mineral from 54 to  $54 + 1.2$  or 55.

The value of 0.0327, per gram of braunite, obtained above for the Curie constant,  $C$ , will then correspond to  $\frac{0.0327 \cdot 54.9}{0.55}$  or 3.27 per gram atom of  $Mn$ . If we assume that all the elementary magnets in the crystal are alike, then their effective magnetic moment  $\mu$ , defined by the usual relation  $C = \frac{N\mu^2}{3k}$ , comes out as 5.4 Bohr magnetons, which is of reasonable magnitude.

This value for the average magnetic moment of the manganese ion in braunite does not enable us to decide between the two alternative formulae proposed above, since the magnetic moment of  $Mn^{+3}$ , namely 4.90 Bohr magnetons, is almost midway between the moments of  $Mn^{+2}$  and  $Mn^{+4}$ , 5.92 and 3.87 Bohr magnetons respectively.

### 5. The Magnetic Anisotropy of Braunite.

We shall next take up the measurements on the magnetic anisotropy of the crystal. Let us denote the two principal susceptibilities of the crystal, per gram, along its tetragonal axis and perpendicular to the axis respectively, by  $K_{\parallel}$  and  $K_{\perp}$ . Using well developed single crystals, we have measured the anisotropy  $K_{\parallel} - K_{\perp}$  by the torsional method described in some of the previous publications from this laboratory<sup>1</sup>). We shall give here only the final results.

For a crystal having the same composition as before, the anisotropy at room temperature, namely 27.8° C, was found to be

$$K_{\parallel} - K_{\perp} = 0.364 \times 10^{-6} \text{ per gram.}$$

Comparing this value with that of the mean susceptibility at the same temperature, (see Table I), we find that at this temperature the anisotropy is only a quarter per cent of the mean susceptibility.

The anisotropy of the crystal being small, the question naturally arises how much of it is due to the mineral and how much is due to the

1) See for example Z. Kristallogr. **99** (1938) 499.



ferrous iron impurity, since ferrous salts are known to have a very large anisotropy, of the order of  $10^{-3}$  per gram ion of  $Fe^{2+}$ , and the 1.2% of ferrous iron present in our braunite is therefore capable of producing an anisotropy of the same order of magnitude as the observed anisotropy. In particular we have to find whether the contribution from the ferrous iron impurity to the anisotropy  $K_{\perp} - K_{\parallel}$  will be positive or negative; if the former the real anisotropy of the mineral should be much less than the observed anisotropy (which already is small), and if the latter the real anisotropy should be larger than the observed anisotropy. In order to decide this question, and also roughly to estimate the magnitude of the contribution from the ferrous iron, we have measured the anisotropy of another crystal of braunite, from a different source, whose iron content was about 2.5%, and was as before wholly ferrous. The value of  $K_{\perp} - K_{\parallel}$  was found to be  $0.54 \times 10^{-6}$  per gram. This crystal was slightly twinned, and on this account the value of  $K_{\perp} - K_{\parallel}$  may be somewhat higher than  $0.54 \times 10^{-6}$  per gram.

This value suggests that more than half of the observed value of  $0.364 \times 10^{-6}$  for the first crystal should be attributed to its iron content. Hence the anisotropy of iron-free braunite should be less than  $0.17 \times 10^{-6}$  per gram., which is roughly 1/8% of the mean susceptibility.

This is of the same order of magnitude as for  $S$ -state ions, and much less than we should expect for the  $Mn^{3+}$  ions. The observed low anisotropy of braunite may therefore be taken to support the formula  $3MnMnO_3 \cdot MnSiO_3$  as against the usual formula  $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$ .

Received May 23, 1939.

### Eingegangene Bücher.

- E. Albers-Schönberg, **Hochfrequenzkeramik** (= Industrielle Keramik, Band 2). XI, 171 Seiten mit 97 Abb. Dresden, Theodor Steinkopff. 1939.
- D. Balarew, **Der disperse Bau der festen Systeme**. Allgemeine Theorie der Verunreinigung fester Systeme (= Sonderausgabe aus »Kolloid-Beihfte«, Band 50). VI, 240 Seiten mit 45 Abb. Dresden, Theodor Steinkopff. 1939.
- C. Ch. Beringer, **Das Werden des erdgeschichtlichen Weltbildes im Spiegel großer Naturforscher und Denker aus zwei Jahrhunderten**. V, 88 Seiten. Stuttgart, F. Enke. 1939.
- W. Biltz, **Ausführung qualitativer Analysen**. 5. erweiterte Auflage. IX, 480 Seiten mit 44 Abb. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1939.
- M. Volmer, **Kinetik der Phasenbildung** (= Die chemische Reaktion, Band IV). XII, 220 Seiten mit 64 Abb. und 45 Tabellen. Dresden, Th. Steinkopff. 1939.

## Strukturbericht: 2I. Titelsammlung.

(16. Mai 1939 bis 15. Juli 1939.)

Bearbeitet von P. Niggli (Zürich) und W. Nowacki (Bern)  
unter Mitwirkung von

W. F. Aljawdin (Leningrad), J. D. Bernal (London), J. Garrido (Madrid),  
C. Gottfried (Berlin), T. Ito (Tôkyo), J. A. A. Ketelaar (Leiden),  
G. R. Levi (São Paulo) und L. S. Ramsdell (Ann Arbor).

### I. Allgemeiner Teil.

□ bedeutet Ausgabe in Buchform.

#### 1. Allgemeine Strukturlehre und physikalisch-chemische Grundlagen.

G. Antonow, Die Oberflächenspannung in verschiedenen Aggregatzuständen. *Ann. Physik* [5] **35** (1939) 84—96.

□ Background to modern Science. Ten lectures at Cambridge arranged by the History of Science Committee 1936. Cambridge Univ. Press. 1938. XII, 243 S. 13×19 cm., geb. 7/6 net. — Beiträge von F. M. Cornford, W. C. Dampier, Lord Rutherford, W. L. Bragg, E. W. Aston, Sir. A. S. Eddington, J. A. Ryle, G. H. F. Nuttal, R. C. Punnett und J. B. S. Haldane.

□ D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme. Allgemeine Theorie der Verunreinigung fester Systeme. VI, 240 S., 45 Abb., RM. 11.50, Th. Steinkopff, Dresden-Leipzig, 1939 (Sonderausgabe aus »Kolloid-Beihefte«, Bd. 50).

K. Bennewitz und H. Rötger, Über den plastisch-elastischen Zustand. *Physik. Z.* **40** (1939) 416—428, 5 Fig.

M. C. Bloom, The mechanism of the genesis of polymorphous forms. *Amer. Min.* **24** (1939) 281—292, 4 Fig.

□ O. B. Bøggild, Laerebog i Kristallografi og Mineralogi. 3rd. ed. Copen-

hagen: Gyldendal. 40 pp. [zit. nach CA. **33** (1939) 4168<sup>a</sup>].

G. Borelius, Zur Charakteristik der Umwandlungen von festen Phasen. *Anniv. vol. K. Honda, Sendai, 1936*, 129—135, 5 Fig.

L. Brillouin, On thermal dependence of elasticity in solids. *Physic. Rev.* [2] **55** (1939) 1139 (Vortragsreferat).

□ L. de Broglie, Licht und Materie. *Ergebnisse der neuen Physik.* 328 S. H. Goverts, Hamburg. 1939. RM. 9.60.

J. M. Burgers, Some considerations on the fields of stress connected with dislocations in regular crystal lattice. *Proc. Akad. Wet. Amsterdam* **42** (1939) 293—325, 13 Fig.

V. Caglioti e G. Giacomello, L'analisi strutturale ed i legami chimici. — Nota V. Struttura di reticoli molecolari determinata con l'analisi Fourier. *Gazz. chim. Ital.* **69** (1939) 245—254, 3 Fig.

H. B. G. Casimir, Equilibrium between spin and lattice. *Physica* **6** (1939) 156—160.

T. S. Chang, The number of configurations in an assembly and cooperative phenomena. *Proc. Cambridge philos. Soc.* **35** (1939) 265—292.

C. H. D. Clark, Interrelation of dissociation energy, internuclear distance and bond order for carbon-carbon linkages. *Nature*, London **143** (1939) 800—801.

J. Corner, Zero-point energy and lattice distances. *Trans. Faraday Soc.* **35** (1939) 711—716.

C. B. Ellis, Crystal field energy levels in *Pr* salts. *Physic. Rev.* [2] **55** (1939) 1114 (Vortragsreferat).

H. W. Fairbairn, Correlation of quartz deformation with its crystal structures. *Amer. Min.* **24** (1939) 351—368, 7 Fig.

Chr. Finbak, Rotasjon av molekyler i krystallgitter. *Arch. Math. og Naturvid.* **42** (1938) 1—71 9, Fig.

□ R. H. Fowler, Statistical mechanics. The theory of the properties of matter in equilibrium. 2nd ed. Cambridge, Univ. Press. 864 pp., 401 figs., 74 tables. 1936.

R. H. Fox and R. B. Kershner, Concerning the transitive properties of geodesics on a rational polyhedron. *Duke math. J.* **2** (1936) 147—150. — *Problem der Raumteilung*.

W. Gerlach, Über den «Curiepunkt». *Anniv. vol. K. Honda*, Sendai, 1936, 248—255, 3 Fig.

A. Goetz, Der Kristall-Diamagnetismus als Gruppenphänomen. *Anniv. vol. K. Honda*, Sendai, 1936, 235—247, 4 Fig.

P. Gombas, Zur Theorie der metallischen Bindung. I. *Z. Physik* **99** (1936) 729—734; II. *ib.* **100** (1936) 599—614; III. *ib.* **104** (1936) 81—92.

C. F. Goodeve, Photochemical reactions in the gaseous, liquid and solid states. *Nature*, London **143** (1939) 1007—1011.

E. T. Goodwin, Electronic states at the surfaces of crystals. I. The approximation of nearly free electrons. *Proc. Cambridge philos. Soc.* **35** (1939) 205—220. — II. The approximation of

tight binding: finite linear chain of atoms. *ib.* **221—231**, 4 Fig.

M. H. Gorin, An equilibrium theory of ionic conductance. *J. chem. Physics* **7** (1939) 405—414, 4 Fig.

F. Halla, Riesen-Elementarzellen. *Angew. Chem.* **52** (1939) 191 (Vortragsreferat).

F. Halla, Die röntgenographische Strukturanalyse: ihre Grundlagen und ihre Anwendung zur Analyse der  $\delta_1$ -Phase des Systems Eisen-Zink. *Arh. Hemiju Tehnol.* **18** (1939) 1—9 [kroat.; zit. nach CZ. **110** (1939) I, 4572].

O. Halpern, M. Hamersmesh and M. H. Johnson, On neutron scattering in crystals and alloys. *Physic. Rev.* [2] **55** (1939) 1125 (Vortragsreferat).

G. G. Harvey, On alleged discontinuities in the diffuse scattering of X-rays from crystals at small angles. *Physic. Rev.* [2] **55** (1939) 1146 (Vortragsreferat).

R. Haul, Die Bedeutung der Oberfläche für den Ablauf chemischer Reaktionen. *Z. Ver. Dtsch. Ing.* **82** (1938) 1021—1024, 2 Fig.

M. E. Hobbs, The solid state of  $H_2$ ,  $HD$  and  $D_2$ . *J. chem. Physics* **7** (1939) 318—322, 4 Fig. — *Gitterenergieberechnungen*.

U. Hofmann und K. Giese, Über den Kationenaustausch an Tonmineralien. *Kolloid-Z.* **87** (1939) 21—36, 1 Fig.

H. G. Jenkins, A. H. McKeag, H. P. Rooksby, Position occupied by the activator in impurity-activated phosphors. *Nature*, London **143** (1939) 978, 1 Fig. — *Pulveraufnahmen*.

W. F. de Jong und J. Bouman, Kristallographische Berechnungen und Konstruktionen mittels des reziproken Gitters. *Z. Kristallogr.* [A] **101** (1939) 317—336, 8 Fig.

W. Kleber, Zum Mechanismus der Einkristallätzung mit optisch aktiven Säuren. *Zentralbl. Min. etc.* [A] **1938**, 294—301, 4 Fig.



W. Kleber, Die Potentiale von Ionenketten und ihre kristallographische Bedeutung. N. Jahrb. Min. etc. [A] BBd. 75 (1939) 72—89, 13 Fig.

W. Klemm, Magnetismus und Chemie. Chem.-Ztg. 63 (1939) 333—335, 2 Fig. — *Überblick*.

H. W. Kohlschütter und L. Sprenger, Über die Entwicklung der Topochemie. Zur Erinnerung an V. Kohlschütter. Angew. Chem. 52 (1939) 197—202, 2 Fig. — *Überblick*.

E. Kordes, Berichtigung zur Mitteilung von E. Kordes über die Berechnung von Wirkungsradien von Ionen aus ihrer Molrefraktion. Naturwiss. 27 (1939) 392.

E. Kordes, Ionenradien und periodisches System. Z. physik. Chem. [B] 43 (1939) 213—228, 1 Fig.

K. Kunz, Wasserstoffbindung in organischen Verbindungen. Angew. Chem. 52 (1939) 436—440.

R. Landshoff, The influence of chemical binding and crystal structure on X-ray absorption edges. Physic. Rev. [2] 55 (1939) 631—636.

J. Laval, Diffusion des rayons X par les cristaux en dehors des directions de réflexion sélective. C. R. Acad. Sci. Paris 208 (1939) 1512—1514.

Ch. Mauguin et J. Laval, Réseau de Fourier et agitation thermique. C. R. Acad. Sci. Paris 208 (1939) 1446—1450. — *Theor. Abh.*

G. Molière, Ordnung und Unordnung in Mischkristallen. Angew. Chem. 52 (1939) 224 (Vortragsreferat).

G. Molière, Quantenmechanische Theorie der Röntgenstrahleninterferenzen in Kristallen. I. Ableitung und allgemeine Diskussion der dynamischen Grundgleichungen. Ann. Physik [5] 85 (1939) 272—296, 2 Fig.

J. H. Munier, A high vacuum X-ray spectrometer. Phys. Rev. [2] 55 (1939) 1116 (Vortragsreferat).

I. Náray-Szabó, The chemistry of crystals. Magyar Chem. Polyóirat 44 (1938) 114—125 [zit. nach CA. 33 (1939) 4101\*].

W. Nowacki, Probleme der mathematischen Kristallographie. Mitt. Naturf. Ges. Bern 1938, LI—LII (Vortragsreferat).

C. Nusbaum, Particle size determination with side-reflection X-ray cassette. Physic. Rev. [2] 55 (1939) 1115 (Vortragsreferat).

A. L. Patterson, The uniqueness of an X-ray crystal analysis. Physic. Rev. [2] 55 (1939) 682 (Vortragsreferat).

A. L. Patterson, Homometric structures. Nature, London 143 (1939) 939—940.

□ L. Pauling, The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals. An introduction to modern structural chemistry. The George Fisher Baker Non-Resident Lectureship in Chemistry at Cornell University. Ithaca, N. Y., Cornell Univ. Press. 1939. 429 pp., 8°, 72 figs. \$ 4.50.

W. G. Pollard, Use of surface states in solids to explain activated adsorption. Physic. Rev. [2] 55 (1939) 1147 (Vortragsreferat).

G. D. Preston, Diffraction of X-rays by crystals at elevated temperatures. Proc. Roy. Soc. London [A] 171 (1939) S 54.

J. K. Roberts and A. R. Miller, The application of statistical methods to immobile adsorbed films. Proc. Cambridge phil. Soc. 85 (1939) 293—297, 2 Fig.

L. Royer, Sur la nature minéralogique de quelques substances minérales nord-africaines; étude aux rayons X. C. R. Acad. Sci. Paris 208 (1939) 1591—1593.

□ de Séguier et Potron, Théorie des groupes abstraits. Mém. sci. math. No. 91. Gauthier-Villars, Paris. 1938. frs. 20.—.



A. Sommerfeld, Über Elektronentheorie der Metalle. *Angew. Chem.* 52 (1939) 266. (Vortragsreferat).

E. Sommerfeldt, Physikalisch-statistische Grundlagen der Kristallographie. *N. J. Min. etc.* [A] BBd. 75 (1939) 90—100, 5 Fig.

J. M. Stevels, New aspects on the cohesion of simple compounds. I. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 58 (1939) 229—243. — II. *ib.* 244—256.

R. Tomaschek, Über die Erforschung der Struktur fester und flüssiger Körper mit Hilfe der Phosphoreszenzspektren. *Verh. Dtsch. physik. Ges.* [3] 20 (1939) 23—25.

□ M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung. (Die chem. Reaktion, hg. v. K. F. Bonhoeffer, Bd. IV). 61 Abb., 15 Tab., Th. Steinkopff, Dresden-Leipzig, 1939, Preis SFr. 25.65.

A. P. R. Wadlund, Radial lines in Laue spot photographs. *Physic. Rev.* [2] 58 (1938) 843.

□ A. G. Ward, The nature of crystals. (Blackie's Tracts on Recent Physics). Cr. 8 vo. Pp. IX, 114, 4 plates. London, Glasgow, Bombay: Blackie and Son, Ltd., 1938. 3 s. 6 d. net.

J. A. Wasastjerna, On the structure of solid solutions. *Physic. Rev.* [2] 55 (1939) 986—987.

A. V. Wendling, Geometrical interpretation of Laue photographs for distinguishing a crossed twin from a homogeneous crystal. *Rev. trimestr. can.* 24 (1938) 390—410 [zit. nach CA. 33 (1939) 4487<sup>7</sup>].

M. D. Whitaker, H. G. Beyer, Transmission of slow neutrons through crystals. *Physic. Rev.* [2] 55 (1939) 1104.

W. H. Zachariasen, Comments on the article by A. P. R. Wadlund: Radial lines in Laue spot photographs. *Physic. Rev.* [2] 58 (1938) 844.

## 2. Quasikristalline Substanzen.

W. Biltz und Fr. Weibke, Schlußbemerkung zu der Äußerung von E. Kordes betr. der Molrefractionen der Gläser. *Z. anorg. allg. Chem.* 241 (1939) 421—423.

M. Foëx, Contribution à l'étude des solubilités et séparations dans les verres. *Ann. Chimie* [11] 11 (1939) 359—452, 26 Fig.

E. Kordes, Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Feinbau von Gläsern. II. *Mitt. Z. physik. Chem.* [B] 43 (1939) 119—152, 6 Fig.

E. Kordes, Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Feinbau von Gläsern. III. Mitteilung. Binäre und pseudobinäre Gläser ohne nennenswerte Packungseffekte. *Z. physik. Chem.* [B] 43 (1939) 173—190, 5 Fig.

E. Kordes, Erwiderung auf die Bemerkung von W. Biltz und Fr. Weibke zu meiner Arbeit über die Molrefraktion von Gläsern. *Z. anorg. allg. Chem.* 241 (1939) 418—420.

E. Rexer, Festigkeitsuntersuchungen an »organischen Gläsern«. I. *Mitt. Z. techn. Physik* 20 (1939) 97—102, 14 Fig.

N. Shishakov, Mosaic blocks of silicate glasses. *Tech. Phys. USSR.* 5 (1938) 666—675 (in. Engl.); *J. Tech. Phys. USSR.* 8 (1938) 1347—1355 [zit. nach CA. 33 (1939) 3983<sup>1</sup>].

## 3. Flüssigkeiten.

C. Gamertsfelder, The diffraction of X-rays by liquid tin and liquid chlorine. *Physic. Rev.* [2] 55 (1939) 1116 (Vortragsreferat).

N. S. Gingrich, The structure of liquid potassium. *Physic. Rev.* [2] 55 (1939) 1116 (Vortragsreferat).

G. G. Harvey, X-ray diffraction by liquid ethyl alcohol. *Physic. Rev.* [2] 55 (1939) 1115 (Vortragsreferat).

K. Hess und J. Gundermann, Röntgenographische Untersuchungen an ruhenden und strömenden kolloiden Lö-

sungen (Nachweis der Orientierung von Kolloidteilchen beim Strömen durch Kapillaren durch das Auftreten von Faserdiagrammen; Hydration von Kolloidteilchen in der Lösung). Ber. Dtsch. chem. Ges. 70 (1937) 1800—1808, 7 Fig.

E. P. Irany, A theory of liquid structure. J. Amer. chem. Soc. 61 (1939) 1436—1443, 2 Fig.

#### 4. Apparate und Methodik.

S. A. Bulakh and E. N. Tsitrin, Intensifier for screens of X-ray equipment. Russ. 46, 790, April 30, 1936 [zit. nach CA. 33 (1939) 3266<sup>4</sup>].

V. Caglioti e G. Giacomello, L'analisi strutturale ed i legami chimici. — Nota V. Struttura di reticoli molecolari determinata con l'analisi Fourier. Gazz. chim. Ital. 69 (1939) 245—254, 3 Fig.

J. Hartmann, Fluorescent screen for X-ray work. U. S. 2, 446, 573, Feb. 7 [zit. nach CA. 33 (1939) 3266<sup>4</sup>].

F. E. Haworth, An apparatus for determining the orientation of crystals by X-rays. Physic. Rev. [2] 55 (1939) 684. (Vortragsreferat).

R. Jackson and A. G. Quarrell, Apparatus for electron-diffraction at high temperatures. Proc. physic. Soc. London 51 (1939) 237—243, 3 Fig.

F. Lihl, Intensitätsverteilung in Debye-Scherrer-Linien. Z. Kristallogr. [A] 101 (1939) 193—229, 25 Fig.

C. C. Murdock, The interpretation of Laue photographs in terms of the reciprocal lattice. A correction. Z. Kristallogr. [A] 101 (1939) 271.

C. Nusbaum, Particle size determination with side-reflection X-ray cassette. Physic. Rev. [2] 55 (1939) 1115 (Vortragsreferat).

#### 5. Elektronenbeugung.

G. Aminoff und B. Broomé, Anwendung von Elektronenstrahlen bei der Untersuchung von Kristallen. Kosmos 6 (1938) 167—198.

□ R. Beeching, Electron diffraction. New York: Chemical Pub. Co. 1938, 115 S. 1.25 [zit. nach CZ. 110 (1939) I, 3855].

M. Bound and D. A. Richards, A study of the atmospheric oxidation of metals and alloys at different temperatures by electron-diffraction. Proc. physic. Soc. London 51 (1939) 256—266, 6 Fig.

H. Brode, Elektronenbeugungsaufnahmen an den Dämpfen der Al-, Ga-, In- und Tl-Halogenide. Verh. Dtsch. physik. Ges. [3] 20 (1939) 14—15.

W. G. Burgers, Metallographische Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop. Polytechn. Weckbl. 33 (1939) 17—18, 38—40 [zit. nach CZ. 110 (1939) I, 4288].

A. Charlesby, G. I. Finch and H. Wilman, The diffraction of electrons by anthracene. Proc. physic. Soc. London 51 (1939) 479—528, 22 Fig.

P. P. Debye, Elektroneninterferenzen an leichten Molekülen nach dem Sektorverfahren. Physik. Z. 40 (1939) 405—406, 5 Fig.-Aufnahmen an  $CCl_4$ ,  $CS_2$ ,  $C_2H_2$  und  $NH_3$ .

R. V. G. Ewens and M. W. Lister, The structure of iron pentacarbonyl, and of iron and cobalt carbonyl hydrides. Trans. Faraday Soc. 35 (1939) 681—694, 4 Fig.

L. H. Germer and K. H. Storks, Rubbed films of barium stearate and stearic acid. Physic. Rev. [2] 55 (1939) 648—654, 7 Fig.

E. Halmöy and O. Hassel, Note on the molecular structure of 1, 2, 4, 5-tetrabromocyclohexane (m. p. 185°). J. Amer. Chem. Soc. 61 (1939) 1601—1602, 1 Fig.

R. Jackson and A. G. Quarrell, Apparatus for electron-diffraction at high temperatures. Proc. physic. Soc. London 51 (1939) 237—243, 3 Fig.

G. Möllenstedt, Neue Versuche zur Beugung von Elektronenwellen. Verh. Dtsch. physik. Ges. [3] 20 (1939) 1—2.

H. Nie, Über die diffuse Streuung schneller Elektronen bei Elektroneninterferenzaufnahmen. *Ann. Physik* [5] **35** (1939) 97—106, 4 Fig.

Th. Schoon, Methodik und Anwendungsmöglichkeiten von Elektroneninterferenzen. I. *Angew. Chem.* **52** (1939) 245—251, 12 Fig. — II. *ib.* 260—263. — *Überblick.*

Th. Schoon und R. Haul, Bestimmung von Kristallitgrößen aus der Verbreiterung von Elektroneninterferenzen. *Angew. Chem.* **52** (1939) 440—441 (Vortragsreferat).

A. J. Stosick, The determination of the molecular structure of tetranitromethane by the electron diffraction method. *J. Amer. chem. Soc.* **61** (1939) 1127—1130, 4 Fig.

A. J. Stosick, The electron diffraction investigation of phosphorous sulfoxide,

$P_4O_6S_4$ . *J. Amer. chem. Soc.* **61** (1939) 1130—1132, 2 Fig.

G. P. Thomson and M. Blackman, Theory of the width of rings formed by electron-diffraction. *Proc. physic. Soc. London* **51** (1939) 425—431, 5 Fig.

□ G. P. Thomson and W. Cochrane, Theory and practice of electron diffraction. 1939. MacMillan. 18 s. net.

J. J. Trillat et R. Méricoux, Sur les effets produits par le bombardement d'une surface métallique par des électrons rapides. *J. Physique Radium* [7] **10** (1939) 245—249, 3 Fig.

D. A. Was, Relation on the true structure of thin gold films and the structure as shown by electron diffraction. *Physica* **6** (1939) 390—392, 5 Fig.

R. M. Whitmer and H. J. Yearian, Intensity anomalies in electron scattering from  $ZnO$ . *Physic. Rev.* [2] **55** (1939) 1114—1115 (Vortragsreferat).

## II. Spezieller Teil.

### 1. Elemente. Legierungen.

K. Alexopoulos, S. Peristerakis, Gr. Kalopisis und G. Peklaris, Die Streuung der Röntgenstrahlung an Beryllium bei der Temperatur der flüssigen Luft. *Praktika* **13** (1938) 636—639. griech.; dtsch. Ausz.; zit. nach CZ. **110** (1939) I, 4013].

A. T. Aschtscheulow, Struktur und physikalische Eigenschaften von dünnen metallischen Schichten. *Fortschr. physik. Wiss.* **20** (1938) 481—512 [russ.; zit. nach CZ. **110** (1939) I, 4571].

E. M. Baroody, The anisotropy of electric conductivity of metals. *Physic. Rev.* [2] **55** (1939) 1140 (Vortragsreferat).

W. W. Beeman and H. Friedman, X-ray evidence on the band structure of copper and nickel. *Physic. Rev.* [2] **55** (1939) 1115—1116 (Vortragsreferat).

C. Benedicks, Theoretical points of

view on age hardening. *Anniv. vol. K. Honda, Sendai, 1936*, 686—693, 3 Fig.

M. M. Biedermann, Metallmodelle und chemische Bindung. *Chem. Weekbl.* **36** (1939) 146—151 [zit. nach CZ. **110** (1939) I, 4571].

W. Biltz und A. Köcher, Über das System Vanadium-Schwefel. *Z. anorg. allg. Chem.* **241** (1939) 324—337, 4 Fig. — *Pulverdiagramme, NiAs-Typ bei VS.*

H. Bommer, Magnetochemische Untersuchungen. XXXIV. Das magnetische Verhalten von Scandium, Yttrium und Lanthan. *Z. Elektrochem.* **45** (1939) 357—362, 2 Fig. — *Gitterkonstanten des hex. Sc.*

H. Bommer und E. Hohmann, Dichtemessungen an Erdmetallen. *Z. anorg. allg. Chem.* **241** (1939) 268—272, 1 Fig. — *Vermutung über Sm-Struktur.*

M. Bound and D. A. Richards, A study of the atmospheric oxidation of metals and alloys at different tempera-



tures by electron-diffraction. *Proc. phys. Soc. London* **51** (1939) 256—266, 6 Fig.

G. W. Brindley, The widths of X-ray reflections from metals at  $86^\circ$  and  $293^\circ$  absolute. *Proc. Leeds philos. Soc. (Sci. Sect.)* **3** (1939) 520—525, 2 Fig. — *Untersuchung an Mg, Al, Cd und Sn*.

G. W. Brindley and P. Ridley, An X-ray study of lattice-distortion in copper, nickel and rhodium. *Proc. phys. Soc. London* **51** (1939) 432—448, 5 Fig.

W. G. Burgers, Metallographische Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop. *Polytechn. Weekbl.* **33** (1939) 17—18, 38—40 [zit. nach CZ. **110** (1939) I, 4288].

J. Calvet, A. Guinier, P. Jacquet et A. Silberstein, Étude du revenu de la solution solide aluminium-magnesium. *C. R. Acad. Sci. Paris* **208** (1939) 1903—1905.

G. Duyckaerts, Chaleurs spécifiques du fer de  $1,5$  à  $20^\circ$  K. *Physica* **6** (1939) 401—407, 2 Fig.

S. Fordham and R. G. Khalsa, Single-crystal palladium films and their interaction with gases. *J. chem. Soc. London* **1939**, 406—412, 8 Fig.

H. Friedman and W. W. Beeman, The X-ray  $K$  absorption limits of iron, nickel, copper and zinc. *Physic. Rev.* [2] **55** (1939) 1115 (Vortragsreferat).

C. Gamertsfelder, The diffraction of X-rays by liquid tin and liquid chlorine. *Physic. Rev.* [2] **55** (1939) 1116 (Vortragsreferat).

W. Gerlach, Über den »Curiepunkt«. *Anniv. vol. K. Honda, Sendai, 1936*, 248—255, 3 Fig.

N. S. Gingrich, The structure of liquid potassium. *Physic. Rev.* [2] **55** (1939) 1116 (Vortragsreferat).

P. Gombas, Zur Theorie der metallischen Bindung. I. *Z. Physik* **99** (1936) 729—724; II. *ib.* **100** (1936) 599—614; III. *ib.* **104** (1936) 81—92.

P. Gombas, Zur Berechnung der Eigenfunktionen und Energie des Grund-

zustandes des Valenzelektrons in Alkaliatomen. *Ann. Physik* [5] **35** (1939) 65—72, 1 Fig.

M. Goto and H. Tanaka, Some studies on wire-drawing. *Rep. Aeronaut. Res. Inst. Tôkyô Imp. Univ.* **14** (1939) 94—128, 31 Fig. — *Faserdiagramme*.

F. Halla, Riesen-Elementarzellen. *Angew. Chem.* **52** (1939) 191 (Vortragsreferat).

F. Halla, Die röntgenographische Strukturanalyse: ihre Grundlagen und ihre Anwendung zur Analyse der  $\delta_1$ -Phase des Systems Eisen-Zink. *Arh. Hemiju Tehnol.* **13** (1939) 1—9 [kroat.; zit. nach CZ. **110** (1939) I, 4572].

O. Halpern, M. Hamersmesh and M. H. Johnson, On neutron scattering in crystals and alloys. *Physic. Rev.* [2] **55** (1939) 1125 (Vortragsreferat).

M. Hamasumi, The complete equilibrium diagram of the System *Al-Mg-Zn*. *Anniv. vol. K. Honda, Sendai, 1936*, 748—776, 30 Fig. — *Debyeogramme*.

A. G. Hill and C. Herring, Excited electronic states and compressibility of metallic beryllium. *Physic. Rev.* [2] **55** (1939) 1140—1141 (Vortragsreferat).

M. E. Hobbs, The solid state of  $H_2$ ,  $HD$  and  $D_2$ . *J. chem. Physics* **7** (1939) 318—322, 4 Fig. — *Gitterenergieberechnungen*.

K. Honda and K. Tamaru, On the phenomenon of incubation of alloys. *Anniv. vol. K. Honda, Sendai, 1936*, 677—685, 6 Fig.

W. V. Houston, The momentum of electrons in a metal crystal. *Physic. Rev.* [2] **55** (1939) 1140 (Vortragsreferat).

R. Hultgren and C. A. Zapffe, An X-ray study of the iron-palladium and nickel-palladium systems. *Amer. Inst. Mining Met. Engrs., Inst. Metals Div., Tech. Pub.* **1047** (1939) 41 pp. [zit. nach CA. **33** (1939) 4117].

K. Iwasé and M. Okamoto, The equilibrium diagram of the system nickel-



silicon. Anniv. vol. K. Honda, Sendai, 1936, 777—792, 19 Fig.

S. Kaya und M. Nakayama, Die Überstrukturbildung in den Eisen-Nickel-Kobalt-Legierungen und das Perminvarproblem. Z. Physik 112 (1939) 420—429, 6 Fig. — *Untersuchung an  $Ni_3Fe$* .

S. Kaya und H. Takaki, Über die Hysteresisschleife und die Magnetostruktur der Eisenkristalle. Anniv. vol. K. Honda, Sendai, 1936, 314—328, 8 Fig.

W. H. Keesom, B. Kurrelmeyer, The specific heat of iron from 1,1 to 20,4° K. Physica 6 (1939) 364.

W. Klemm und H. Bommer, Nachtrag zu unserer Mitteilung: Zur Kenntnis der Metalle der seltenen Erden. Z. anorg. allg. Chem. 241 (1939) 264—267. — *Wahrscheinlich c-Achsenverdoppelung beim hex. Pr und Nd*.

A. Kochendörfer, Messung der Verbreiterung der Röntgenlinien bei der Verformung. Angew. Chem. 52 (1939) 242 (Vortragsreferat).

A. Kochendörfer, Neue Fragestellungen und Ergebnisse der Metallkunde. Kolloid-Z. 87 (1939) 78—87, 7 Fig. — *Zusammenfassung*.

V. Koern, Das binäre Legierungssystem  $Ag-Te$ . Naturwiss. 27 (1939) 432. — *Untersuchungen an  $\alpha-Ag_3T$  und  $\alpha-Ag_{12}Te_7$* .

R. Kohlhaas, Winkelbestimmung am Schwefelatom nach röntgenographischen Untersuchungen. Angew. Chem. 52 (1938) 302 (Vortragsreferat).

S. Kokubo, On age-hardening mechanism in  $Al-MgZn_2$  alloys. Anniv. vol. K. Honda, Sendai, 1936, 694—704, 5 Fig.

K. Kusumoto, The  $\beta_1$ -phase in the nickel-silicon system. Nippon Kinzoku Gakkai-Si 2 (1938) 617—619 [zit. nach CA. 33 (1939) 3244<sup>8</sup>].

P. Lacombe et G. Chaudron, Sur les étapes du revenu des solutions solides aluminium-magnésium-zinc et leur dur-

cissement structural. C. R. Acad. Sci. Paris 208 (1939) 1731—1733, 1 Fig.

G. LeClerc et A. Michel, Préparation et propriétés de la forme hexagonale du nickel. C. R. Acad. Sci. Paris 208 (1939) 1583—1585, 1 Fig.

P. Leech and C. Sykes, The evidence for a superlattice in the nickel-iron alloy  $Ni_3Fe$ . Phil. Mag. [7] 27 (1939) 742—753, 3 Fig.

M. F. Manning, The electronic structure of alloys. Physic. Rev. [2] 55 (1939) 682—683 (Vortragsreferat).

C. W. Mason and G. E. Pellisier, The supposed high-temperature polymorphism of tin. Am. Inst. Mining Met. Engrs., Inst. Metals Div., Tech. Pub. 1048 (1939) 13 pp. [zit. nach CA. 33 (1939) 4416<sup>7</sup>].

P. D. Merica, Transformations in metals and their uses. Anniv. vol. K. Honda, Sendai, 1936, 636—651.

G. Molière, Die neuere Entwicklung der Theorie der binären metallischen Mischphasen. Metallwirtsch. 17 (1938) 650—654.

G. Molière, Ordnung und Unordnung in Mischkristallen. Angew. Chem. 52 (1939) 224 (Vortragsreferat).

N. F. Mott, Note on the contact between a metal and a insulator or semiconductor. Proc. Cambridge philos. Soc. 34 (1938) 568—572, 1 Fig.

T. Nishina, An investigation of some magnetic alloys. Anniv. vol. K. Honda, Sendai, 1936, 344—364, 13 Fig.

E. A. Owen and A. H. Sully, The equilibrium diagram of iron-nickel alloys. Phil. Mag. [7] 27 (1939) 614—636, 5 Fig., 2 Tab.

E. Rosenbohm, Elektrischer Widerstand und Thermokraft der beiden allotropen Modifikationen des Thalliums. Physica 6 (1939) 337—352, 4 Fig.

A. M. Rubinstein, X-ray study of mixed nickel catalysts for dehydrogenation-dehydration. Bull. Acad. Sci. URSS. Cl. Sci. Math. nat., Sér. chim. 1938, 815

—839 (in English, 839—840) [zit. nach CA. **33** (1939) 4116<sup>3</sup>].

M. I. Sacharowa, Die Struktur von Legierungen und die Methoden ihrer Untersuchung. Zentralinst. Buntmet. Samml. Arb. Metallbearb. Legier. **1930** **34**, 59—82, 1937 [russ.; zit. nach CZ. **110** (1939) I, 4158].

O. Scarpa, Formazione di pseudo-cristalli-unicì nella elettrode posizione del rame. Atti R. Accad. Naz. Lincei, Rend. [6] **26** (1937) 135—137, 2 Fig. — *Debye-Aufnahmen*.

G. S. Shdanow, Erholung und Rekristallisation von Metallen im Lichte der röntgenographischen Untersuchungen. Zentralinst. Buntmet. Samml. Arb. Metallbearb. Legier. **1930/34**, 83—102, 1937 [russ.; zit. nach CZ. **110** (1939) I, 4157].

J. L. Snoek, Magnetic studies in the ternary system *Fe-Ni-Al*. Physica **6** (1939) 324—334, 6 Fig.

A. Sommerfeld, Über Elektronentheorie der Metalle. Angew. Chem. **52** (1939) 266. (Vortragsreferat).

R. G. Spencer, An X-ray study of the changes that occur in malleable iron during the process of fatiguing. Physic. Rev. [2] **55** (1939) 994—994, 3 Fig.

H. Stöhr und W. Klemm, Über Zweistoffsysteme mit Germanium. I. Germanium/Aluminium, Germanium/Zinn und Germanium/Silicium. Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939) 305—323, 5 Fig. — *Gitterkonstanten*.

E. C. Stoner, The magnetic properties of elements. A survey. Anniv. vol. K. Honda, Sendai, **1936**, 283—305, 3 Fig.

Sh. Takeda, A metallographic study of the action of the cementing materials for cemented tungsten carbide (Outline of equilibrium diagrams of *Co-W-C* and *Ni-W-C* systems). Anniv. vol. K. Honda, Sendai, **1936**, 864—884, 5 Fig.

J. J. Trillat et R. Méricoux, Sur les effets produits par le bombardement d'une surface métallique par des élec-

trons rapides. J. Physique Radium [7] **10** (1939) 245—249, 3 Fig.

D. A. Was, The electrical conductivity, the light transmission and the structure of thin gold films. Physica **6** (1939) 382—389, 6 Fig.

D. A. Was, Relation on the structure of thin gold films and the structure as shown by electron diffraction. Physica **6** (1939) 390—392, 5 Fig.

M. D. Whitaker, H. G. Beyer, Transmission of slow neutrons through crystals. Physic. Rev. [2] **55** (1939) 1404.

□ A. H. Wilson, Conduction in metals. New York: Macmillan Co. **1939**. \$ 4.75.

Th. C. Wilson, The effect of high pressure upon the order-disorder transformation in *Cu-Zn* and *Cu-Au* alloys. Physic. Rev. [2] **55** (1939) 1440 (Vortragsreferat).

W. A. Wood, The lower limiting crystallite size and internal strains in some cold-worked metals. Proc. Roy. Soc. London [A] **171** (1939) 8 54.

## 2. Hydride. Boride. Karbide. Silizide. Nitride. Arsenide. Antimonide. Wismutide.

W. Biltz und M. Heimbrecht, Über die Phosphide des Kobalts. Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939) 349—360, 4 Fig. — *Pulverdiagramme*.

R. Juza und H. Hahn, Kupfernitrid. Metallamide und Metallnitride. VII. Mitt. Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939) 172—178. — *Antisomorphie von  $Cu_3N$  mit  $ReO_3$* .

## 3. Oxyde. Hydroxyde.

H. Bader, R. Haefeli, E. Bucher, J. Neher, O. Eckel, Chr. Thams (mit einer Einführung von P. Niggli), Der Schnee und seine Metamorphose. Beitr. z. Geol. d. Schweiz, Geotechn. Ser., Hydrologie, Lief. 3, 340 S. Kümmerly und Frey, Bern, **1939**.

- O. Binder, Sur les hydrates d'oxyde cuivrique. C. R. Acad. Sci. Paris **208** (1939) 1995—1998.
- H. Bommer, Die Gitterkonstanten der C-Formen der Oxyde der seltenen Erdmetalle. Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939) 273—280, 3 Fig.
- M. S. Borushko and N. F. Lashko, The structures of iron oxides obtained at moderate temperatures. J. Phys. Chem. USSR. **11** (1938) 737—742 [russ.; zit. nach CA. **33** (1939) 3650<sup>3</sup>].
- M. Bound and D. A. Richards, A study of the atmospheric oxidation of metals and alloys at different temperatures by electron-diffraction. Proc. phys. Soc. London **51** (1939) 256—266, 6 Fig.
- G. Charlesworth and F. A. Long, Magnetic properties of ferric oxide at low temperatures. Proc. Leeds Phil. Lit. Soc., Sci. Sect. **3** (1939) 515—519 [zit. nach CA. **33** (1939) 4481<sup>3</sup>].
- P. Ehrlich, Phasenverhältnisse und magnetisches Verhalten im System Titan/Sauerstoff. Z. Elektrochem. **45** (1939) 362—370, 6 Fig. — *Pulveraufnahmen versch. Ti-Oxyde*.
- H. W. Fairbairn, Correlation of quartz deformation with its crystal structures. Amer. Min. **24** (1939) 351—368, 7 Fig.
- W. Feitknecht, Topochemische Umsetzungen von Hydroxyden und basischen Salzen. Angew. Chem. **52** (1939) 202—208, 3 Fig. — *Überblick*.
- H. Forestier et J. Longuet, Formation du ferrite de cuivre à basse température. C. R. Acad. Sci. Paris **208** (1939) 1729—1730, 1 Fig.
- R. Haul und Th. Schoon, Zur Struktur der ferromagnetischen Modifikationen des Eisen (III)-oxyds. Angew. Chem. **52** (1939) 441 (Vortragsreferat).
- U. Hofmann und R. Holst, Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. Ber. dtsch. chem. Ges. **72** (1939) 754—770.
- G. Hüttig, Les états intermédiaires dans les réactions à l'état solide: oxydes actifs. J. Chim. physique **86** (1939) 84—98, 11 Fig.
- W. Jander (nach Versuchen von H. Herrmann), Zur Theorie der aktiven Gebilde, die bei Beginn einer Reaktion im festen Zustand auftreten [23. Mitt. über Reaktion im festen Zustand bei höheren Temperaturen]. Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939) 225—232, 1 Fig. — *Pulverdiagramme von ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gemischen*.
- E. Kordes, Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Feinbau von Gläsern. II. Mitt. Z. physik. Chem. [B] **43** (1939) 119—152, 6 Fig.
- E. Kordes, Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Feinbau von Gläsern. III. Mitteilung. Binäre und pseudobinäre Gläser ohne nennenswerte Packungseffekte. Z. physik. Chem. [B] **43** (1939) 173—190, 5 Fig.
- F. C. Kracek, G. W. Morey, and H. E. Merwin, The system, water-boron oxide. Amer. J. Sci. [V] **35 A** (1938) 143—171, 4 Fig. — *Pulveraufnahmen von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; kub. Struktur von HBO<sub>2</sub>I; mkl. von HBO<sub>2</sub>II (Gitterkonstanten)*.
- C. Kröger und K. W. Illner, Über die Systeme Alkali-oxyd-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. VIII. Die Reaktionsdrucke von Quarz und Disilikat mit Alkali-Doppelkarbonaten. Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939) 338—348, 4 Fig. — *Pulverdiagramme*.
- A. W. Laubengayer and H. R. Engle, The sesquioxide and hydroxides of gallium. J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 1210—1214, 2 Fig. — *Pulverdiagramme von α-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GaO(OH) und Ga(OH)<sub>3</sub>*.
- A. Michel-Lévy et J. Wyart, Synthèse du quartz, par pneumatolyse, à l'aide d'explosifs brisants. Formation d'inculsions liquides à libelle mobile. C. R. Acad. Sci. Paris **208** (1939) 1594—1595, 2 Fig.



N. F. Mott, Note on copper-cuprous oxide photocells. Proc. Roy. Soc. London [A] **171** (1939) 284—285.

R. Pepinsky, Crystal structure of  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Physic. Rev. [2] **55** (1939) 1115 (Vortragsreferat). — *Vollständige Bestimmung*.

K. Riederer and H. Schmidt, The equilibrium  $\text{MgO} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ . Berg- u. hüttenmänn. Monatsh. montan. Hochschule Leoben **87** (1939) 11—13 [zit. nach CA. **33** (1939) 3239<sup>2</sup>].

A. M. Rubinstein, X-ray study of mixed nickel catalysts for dehydrogenation-dehydration. Bull. Acad. Sci. URSS. Cl. Sci. Math. nat., Sér. chim. **1938**, 845—839 (in English, 839—840) [zit. nach CA. **33** (1939) 4116<sup>3</sup>].

L. G. Sillén, B. Aurivillius, Misch-oxydphasen mit unvollständigem Sauerstoffgitter. Naturw. **27** (1939) 388—389, 1 Fig. — *Untersuchungen in den Systemen  $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$  und  $\text{SrO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$* .

A. J. Stosick, The electron diffraction investigation of phosphorous sulfoxide,  $\text{P}_4\text{O}_6\text{S}_4$ . J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 1130—1132, 2 Fig.

J. Thoreau et J. Verhulst, L'atacamite du Katanga. Acad. Roy. Belg., Bull. Cl. Sci. [5] **24** (1938) 716—720, 1 Fig. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe*.

R. M. Whitmer and H. J. Yearin, Intensity anomalies in electron scattering from  $\text{ZnO}$ . Physic. Rev. [2] **55** (1939) 1114—1115 (Vortragsreferat).

#### 4. Sulfide. Sulfosalze. Selenide. Telluride.

H. Berman and F. A. Gonyer, Examination of colusite. Amer. Min. **24** (1939) 377—381, 1 Fig. *Gitterkonstanten von  $\text{Cu}_{12}(\text{As}, \text{Sn}, \text{V}, \text{Te}, \text{Fe})_4\text{S}_{16}$* .

W. Biltz und A. Köcher, Über das System Vanadium/Schwefel. Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939) 324—337, 4 Fig. — *Pulverdiagramme,  $\text{NiAs}$ -Typ bei VS.*

M. J. Buerger, The crystal structure of gudmundite ( $\text{FeSbS}$ ) and its bearing on

the existence field of the arsenopyrite structural type. Z. Kristallogr. [A] **101** (1939) 290—316, 6 Fig. — *Vollständige Bestimmung*.

M. Distad, The effect of electron bombardement on the electrical conductivity of zinc-blende crystals. Physic. Rev. [2] **55** (1939) 1146 (Vortragsreferat).

W. de Groot, Saturation effects in the short-duration photoluminescence of zinc-sulfide-phosphors. Physica **6** (1939) 393—400, 7 Fig.

H. Haraldsen, Die Umwandlungen des Eisen (II)-sulfids. (Vorläufige Mitt.) Z. Elektrochem. **45** (1939) 370—372, 2 Fig. — *Gitterkonstantenverlauf*.

W. Klemm und H. Senff, Chalkogenide des zweiwertigen Europiums (Messungen an zwei- und vierwertigen Verbindungen der seltenen Erden. VIII.) Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939) 259—263. —  *$\text{NaCl}$ -Typ von  $\text{EuS}$ ,  $\text{EuSe}$  und  $\text{EuTe}$* .

W. Klemm, H. Sodomann und P. Langmesser, Beiträge zur Kenntnis der Alkalimetallchalkogenide. Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939) 281—304, 11 Fig. — *Div. Pulverdiagramme*.

F. A. Kröger, Luminescence and absorption of  $\text{ZnS} - \text{MnS}$  mixed crystals. Physica **6** (1939) 369—379, 10 Fig.

#### 5. Halogenide.

A. Baroni, Alogenosoluri ed alogenoseniuri di mercurio. Atti R. Accad. Naz. Lincei [6] Rend., Cl. sci. fis. etc. **29** (1939) 76—79, 3 Fig.

H. Brode, Elektronenbeugungsaufnahmen an den Dämpfen der  $\text{Al}$ -,  $\text{Ga}$ -,  $\text{In}$ - und  $\text{Tl}$ -Halogenide. Verh. Dtsch. physik. Ges. [3] **20** (1939) 14—15.

W. Döll und W. Klemm, Über die Struktur einiger Dihalogenide (Messungen an zwei- u. vierwertigen Verbindungen der seltenen Erden. VII.). Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939) 239—258, 6 Fig. —  *$\text{CaF}_2$ -Typ von  $\text{EuF}_2$ ;  $\text{CaBr}_2$  wohl  $\text{CaCl}_2$ -Typ;  $\text{Ce}$ -Typ von  $\text{YbJ}_2$ ;  $\text{Ce}$ -Typ von  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{BaBr}_2$ ,  $\text{BaJ}_2$* .



*SmCl<sub>2</sub> und EuCl<sub>2</sub>; Ähnlichkeit der Strukturen von SrBr<sub>2</sub>, SmBr<sub>2</sub> und EuBr<sub>2</sub> (YbBr<sub>2</sub> anders); dto. von SmJ<sub>2</sub> und EuJ<sub>2</sub>; Ähnlichkeit des YbCl<sub>2</sub> mit CaF<sub>2</sub>-Typ.*

J. D. Fast, The preparation of pure titanium iodides. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 58 (1939) 174—180, 1 Fig. — *Pulverdiagramme von TiI<sub>2</sub>, TiI<sub>3</sub>, TiI<sub>4</sub> hergestellt.*

St. Goldsztaub, Arrangement des atomes dans la laurionite PbOHCl. C. R. Acad. Sci. Paris 208 (1939) 1234—1235. — *Vollständige Bestimmung.*

J. L. Hoard, Structures of complex fluorides. Potassium heptafluocolumbate and potassium heptafluotantalate. The configuration of the heptafluocolumbate and heptafluotantalate ions. J. Amer. chem. Soc. 61 (1939) 1252—1259, 3 Fig.

W. Klemm und W. Döll, Zur Kenntnis der Halogenide des zweiwertigen Europiums (Messungen an zwei- und vierwertigen Verbindungen der seltenen Erden. VI.) Z. anorg. allg. Chem. 241 (1939) 233—238.

I. Náray-Szabó und K. Sasvári, The crystal form and spacegroup of chloroauric acid tetrahydrate. Magyar Chem. Folyóirat 44 (1938) 157—159 [zit. nach CA. 33 (1939) 4102<sup>7</sup>].

W. Nowacki, Die Kristallstruktur von ScF<sub>3</sub>. Z. Kristallogr. [A] 101 (1939) 273—283, 4 Fig. — *Vollst. Bestimmung.*

Heinz Pick, Über die Farbzentren in KCl-Kristallen mit kleinen Zusätzen von Erdalkalichloriden. Ann. Physik [5] 35 (1939) 73—83, 28 Fig. — *Beziehung zur Struktur.*

J. Thoreau et J. Verhulst, L'atacamite du Katanga. Acad. Roy. Belg., Bull. Cl. Sci. [5] 24 (1938) 716—720, 1 Fig. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe.*

## 6. Borate.

T. N. Agafonova und E. W. Isküll, Identity of the inder ascharite and carusselite. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. [N. S.] 22 (1939) 325—326.

## 7. Karbonate.

A. Rose, Sur la dissociation thermique du carbonate de zinc. C. R. Acad. Sci. Paris 208 (1939) 1914—1916.

## 8. Nitrate.

D. Williams und L. Decherd, The oscillation frequencies of nitrates. J. Amer. chem. Soc. 61 (1939) 1382—1384.

## 9. Phosphate.

W. Bantle, P. Scherrer, Anomaly of the specific heat of potassium dihydrogen phosphate at the upper Curie point. Nature, London 143 (1939) 980, 1 Fig.

G. Hägele und F. Machatschki, Der Britholith ist ein Cederden-Silikatapatit. Zentralbl. Min. usw. [A] 1939, 165—167.

F. Machatschki, Sind Abukumalit und Britholith Glieder der Apatitreihe? Zentralbl. Min. usw. [A] 1939, 161—164.

H. Peyronel, Esistenza, proprietà e struttura cristallina del Pb<sup>IV</sup>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Gazz. chim. Ital. 69 (1939) 254—262, 1 Fig. — *Gitterkonstante, Raumgruppe.*

H. Strunz, Identität von Monit, Zeugit, Spodiosit und Apatit. Naturw. 27 (1939) 423. — *Pulverdiagramme verwertet.*

## 10. Arsenate. Antimonate. Wismutate.

G. Hägele, Adelit und Descloizit. N. J. Min. etc. [A] BBd. 75 (1939) 101—109. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe, Isomorphie.*

## 11. Chromate.

## 12. Molybdate. Wolframate.

## 13. Sulfate. Sulfite. Thionate.

Ph. R. Averell und G. H. Walden, jr., Chemical and X-ray investigation of barium sulfate contaminated with permanganic acid. J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 906—911, 2 Fig. — *Gitterkonstanten.*

P. P. Budnikow und L. S. Palatnik, Untersuchung der Kristalle von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$  und  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ . J. physik. Chem. 10 (1937) 719—724 [russ.; zit. nach CZ. 110 (1939) I, 4288].

N. Demassieux et B. Fedoroff, Sur la déshydratation du sulfate double de cobalt et de potassium. C. R. Acad. Sci. Paris 208 (1939) 1223—1225, 2 Fig. — *Pulverdiagramme*.

N. Demassieux et B. Fedoroff, Sur la déshydratation du sulfate double de magnésium et de potassium. C. R. Acad. Sci. Paris 208 (1939) 1581—1583, 2 Fig. — *Pulverdiagramme*.

Ch. Palache (and W. E. Richmond, O. W. Tarrell), Antlerite. Amer. Min. 24 (1939) 293—302, 6 Fig. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe von  $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$* .

#### 14. Selenate. Tellurate.

#### 15. Manganate. Rhenate.

K. Sasvari, Fourier analysis of the crystal structure of silver permanganate. Math. naturw. Anz. ungar. Akad. Wiss. 57 (1938) 988—997 [zit. nach CA. 33 (1939) 4102<sup>6</sup>].

#### 16. Chlorate.

#### 17. Bromate. Jodate.

L. Helmholz, The crystal structure of neodymium bromate enneahydrate,  $\text{Nd}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . J. Amer. chem. Soc. 61 (1939) 1544—1550, 4 Fig. — *Vollständige Bestimmung*.

Ch. Palache and O. W. Jarrell (with W. E. Richmond), Salesite, a new mineral from Chuquicamata, Chile. Amer. Min. 24 (1939) 388—392, 2 Fig. — *Gitterkonstanten und Raumgruppe von  $4[\text{CuJO}_3(\text{OH})]$* .

#### 18. Osmlamate. Platinat.

#### 19. Aluminate. Silikate. Titanate. Germanate. Zirkonate.

D. Beliankin and I. Shumilo, On the mineralogical composition of one

manganese containing clay. Trav. Inst. Pétrog. Acad. Sci. URSS. 1938, no. 13, 241—246, 2 Fig. [russ. mit engl. Zus.; zit. nach Min. Abstr. 7 (1939) 286—287]. — *Gitterkonstanten eines Mn-aluminates*.

S. H. Chao, D. L. Smare and W. H. Taylor, An X-ray examination of some potash-soda-felspars. Min. Mag. 25 (1939) 338—350, 1 Fig.

S. H. Chao, W. H. Taylor, Lamellar structure of potash-soda-felspars. Nature, London 143 (1939) 1024—1025.

L. L. Fermor, Garnets and their role in nature. Calcutta 1938, 105 pp. (= Publication Nr. VI of the Indian Assoc. for the Cultivation of Sci.).

St. B. Hendricks, Polymorphism of the micas and diffuse X-ray scattering of layer silicate lattices. Nature, London 143 (1939) 800.

U. Hofmann und K. Giese, Über den Kationenaustausch an Tonmineralien. Kolloid-Z. 87 (1939) 21—36, 1 Fig.

E. Kordes, Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Feinbau von Gläsern. II. Mitt. Z. physik. Chem. [B] 43 (1939) 119—152, 6 Fig.

E. Kordes, Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Feinbau von Gläsern. III. Mitteilung. Binäre und pseudobinäre Gläser ohne nennenswerte Packungseffekte. Z. physik. Chem. [B] 43 (1939) 173—190, 5 Fig.

O. Kraus, Röntgenographische Untersuchungen an Gismondin. Zentralbl. Min. etc. [A] 1939, 105—109. — *Gitterkonstanten*.

P. Schachtschabel, Microscopic, röntgenographic and physicochemical investigations of the motility of potassium in soil. Fortsch. landw. chem. Forsch. 1937, 42—49 [zit. nach CA. 33 (1939) 3945<sup>6</sup>].

E. Thilo, Chemische Untersuchungen von Silikaten. IX. Die Umwandlung von Tremolit in Diopsid beim Erhitzen. Z. Kristallogr. [A] 101 (1939) 345—350, 1 Fig. — *Dreh- und Pulveraufnahmen*.

E. Thilo, Strukturchemische Untersuchungen über Magnesiumsilikate. *Forsch. Fortschr.* **15** (1939) 470—471, 2 Fig.

## 20. Vanadate. Niobate. Tantalate. Verbindungen seltener Erden. Uranate.

H. Bommer, Magnetochemische Untersuchungen. XXXIV. Das magnetische Verhalten von Scandium, Yttrium und Lanthan. *Z. Elektrochem.* **45** (1939) 357—362, 2 Fig. — *Gitterkonstanten des hex. Sc.*

H. Bommer und E. Hohmann, Dichtemessungen an Erdmetallen. *Z. anorg. allg. Chem.* **241** (1939) 268—272, 1 Fig. — *Vermutung über Sm-Struktur.*

H. Bommer, Die Gitterkonstanten der C-Formen der Oxyde der seltenen Erdmetalle. *Z. anorg. allg. Chem.* **241** (1939) 273—280, 3 Fig.

W. Döll und W. Klemm, Über die Struktur einiger Dihalogenide (Messungen an zwei- u. vierwertigen Verbindungen der seltenen Erden. VII.). *Z. anorg. allg. Chem.* **241** (1939) 239—258, 6 Fig. — *CaF<sub>2</sub>-Typ von EuF<sub>2</sub>; CaBr<sub>2</sub> wohl CaCl<sub>2</sub>-Typ; C6-Typ von YbJ<sub>2</sub>; C23-Typ von BaCl<sub>2</sub>, BaBr<sub>2</sub>, BaJ<sub>2</sub>, SmCl<sub>2</sub> und EuCl<sub>2</sub>; Ähnlichkeit der Strukturen von SrBr<sub>2</sub>, SmBr<sub>2</sub> und EuBr<sub>2</sub> (YbBr<sub>2</sub> anders); dto. von SmJ<sub>2</sub> und EuJ<sub>2</sub>; Ähnlichkeit des YbCl<sub>2</sub> mit CaF<sub>2</sub>-Typ.*

C. B. Ellis, Crystal field energy levels in *Pr* salts. *Physic. Rev.* [2] **55** (1939) 1114 (Vortragsrefrat).

G. Hägele, Adelit und Descloizit. *N. J. Min. etc.* [A] Bd 75 (1939) 101—109. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe, Isomorphie.*

L. Helmholz, The crystal structure of neodymium bromate enneahydrate, *Nd(BrO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O*. *J. Amer. chem. Soc.* **61** (1939) 1544—1550, 4 Fig. — *Vollständige Bestimmung.*

W. Klemm und H. Bommer, Nachtrag zu unserer Mitteilung: Zur Kenntnis der Metalle der seltenen Erden. *Z.*

*anorg. allg. Chem.* **241** (1939) 264—267. — *Wahrscheinlich c-Achsenverdoppelung beim hex. Pr und Nd.*

W. Klemm und H. Senff, Chalkogenide des zweiwertigen Europiums (Messungen an zwei- und vierwertigen Verbindungen der seltenen Erden. VIII.) *Z. anorg. allg. Chem.* **241** (1939) 259—263. — *NaCl-Typ von EuS, EuSe und EuTe.*

W. Klemm und W. Döll, Zur Kenntnis der Halogenide des zweiwertigen Europiums (Messungen an zwei- und vierwertigen Verbindungen der seltenen Erden. VI.) *Z. anorg. allg. Chem.* **241** (1939) 233—238.

R. Nováček, The identity of dakeite and schroeckingerite. *Amer. Min.* **24** (1939) 317—323, 6 Fig. — *Pulverdiagr.*

W. Nowacki, Die Kristallstruktur von *ScF<sub>3</sub>*. *Z. Kristallogr.* [A] **101** (1939) 273—283, 4 Fig. — *Vollst. Bestimmg.*

H. Strunz, Eusynchit, Aräoxen, Pyrobelonit und Descloizit. *Naturw.* **27** (1939) 423. — *Pulverdiagramme verwertet.*

R. Tomaschek, Über die Erforschung der Struktur fester und flüssiger Körper mit Hilfe der Phosphoreszenzspektren. *Verh. Dtsch. physik. Ges.* [3] **20** (1939) 23—25.

## 21. Komplexverbindungen.

M. Bassière, Structure cristalline des azotures. Constitution de l'anion azohydrique. *J. Chim. physique* **36** (1939) 71—72, 2 Fig. — *N-N-Abstände.*

R. V. G. Ewens und M. W. Lister, The structure of iron pentacarbonyl, and of iron and cobalt carbonyl hydrides. *Trans. Faraday Soc.* **35** (1939) 681—691, 4 Fig.

## 22. Organische Verbindungen.

G. Albrecht und R. B. Corey, The crystal structure of glycine. *J. Amer. chem. Soc.* **61** (1939) 1087—1103, 13 Fig. — *Vollständige Bestimmung.*

A. E. Alexander, Built-up films of unsaturated and substituted long-chain



compounds. J. chem. Soc. London 1939, 777—781.

J. D. Bernal, I. Fankuchen, D. Riley, X-rays and the cyclol hypothesis. Nature, London 143 (1939) 897.

M. G. R. Carter and T. Malkin, An X-ray and thermal examination of the glycerides. Part. V. Unsymmetrical mixed triglycerides. J. chem. Soc. London 1939, 577—581, 3 Fig. — *Gitterkonstanten*.

A. Charlesby, G. I. Finch and H. Wilman, The diffraction of electrons by anthracene. Proc. phys. Soc. London 51 (1939) 479—528, 22 Fig.

C. H. D. Clark, Interrelation of dissociation energy, internuclear distance and bond order for carbon-carbon linkages. Nature, London 143 (1939) 800—801.

E. G. Cox, A. A. Jeffrey, Crystal structure of glucosamine hydrobromide. Nature, London 143 (1939) 894—895, 1 Fig. — *Vollständige Bestimmung*.

D. Crowfoot, The molecular weight of fichtelite. J. chem. Soc. London 1938, 1241—1242. — *Gitterkonstanten, Raumgruppe*.

P. P. Debye, Elektroneninterferenzen an leichten Molekülen nach dem Sektorverfahren. Physik. Z. 40 (1939) 405—406, 5 Fig.-Aufnahmen an  $CCl_4$ ,  $CS_2$ ,  $C_2H_2$  und  $NH_3$ .

J. Dhar, Crystal structure of diphenylamine, part I. Indian J. Physics 13 (1939) 27—29, 3 Fig. — *Gitterkonst.*

L. H. Germer and K. H. Storks, Rubbed films of barium stearate and stearic acid. Physic. Rev. [2] 55 (1939) 648—654, 7 Fig.

E. Halmöy and O. Hassel, Note on the molecular structure of 1, 2, 4, 5-tetrabromocyclohexane (m. p. 185°). J. Amer. Chem. Soc. 61 (1939) 1601—1602, 1 Fig.

G. G. Harvey, X-ray diffraction by liquid ethyl alcohol. Physic. Rev. [2] 55 (1939) 1115 (Vortragsreferat).

K. Hess und J. Gundermann, Röntgenographische Untersuchungen an ru-

henden und strömenden kolloiden Lösungen (Nachweis der Orientierung von Kolloidteilchen beim Strömen durch Kapillaren durch das Auftreten von Faserdiagrammen; Hydratation von Kolloidteilchen in der Lösung). Ber. Dtsch. chem. Ges. 70 (1937) 1800—1808, 7 Fig.

J. R. Katz† und A. Weidinger, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. XXXI. Über die chemischen und physikalisch-chemischen Änderungen der Stärke beim trockenen Erhitzen (Röstdextrin- und Pyrodextrinbildung) unter den einfachsten Bedingungen. Z. physik. Chem. [A] 184 (1939) 100—122, 7 Fig.

H. Kiessig, Untersuchungen über die Gitterstruktur der natürlichen Cellulose. Z. physik. Chem. [B] 43 (1939) 79—102, 9 Fig. — *Ablehnung der Modelle von Meyer-Mark und Sauter*.

I. E. Knaggs, K. Lonsdale, Structure of benzil. Nature, London 143 (1939) 1023—1024.

O. Kratky, Die übermolekulare Struktur der Faserstoffe (Cellulose, Celluloseester). Angew. Chem. 52 (1939) 191 (Vortragsreferat).

W. Kuhn, Molekülkonstellation und Kristallorientierung als Ursachen kautschukähnlicher Elastizität. Kolloid-Z. 87 (1939) 3—12, 4 Fig.

M. A. Kunz, Die Indanthrenfarbstoffe. Rückblick, Studien und Ausblick. Angew. Chem. 52 (1939) 269—282, 16 Fig. — *Debyeogramme der polymorphen Formen von Indanthrenblau RS*.

J. J. de Lange, J. M. Robertson and I. Woodward, X-ray crystal analysis of transazobenzene. Proc. Roy. Soc. London [A] 171 (1939) 398—410, 6 Fig.

A. Neuhaus, Über die isomorphe Vertretbarkeit von  $H$ ,  $OH$ ,  $NH_2$ ,  $CH_3$  und  $Cl$  im Kristallgitter des Naphthalins. (Zur Isomorphie und Mischbarkeit organischer Verbindungen. I). Z. Kristallogr. [A] 101 (1939) 177—192, 2 Fig. —



Gitterkonstanten des Naphthalins und seiner  $\beta$ -Abkömmlinge.

E. H. Neville, The vector map of the cyclol  $C_2$  molecule. *Nature*, London **143** (1939) 803.

H. M. Powell and R. V. G. Ewens, The crystal structure of iron enneacarbonyl. *J. chem. Soc. London* **1939**, 286—292, 3 Fig. — *Vollständige Bestimmung*.

E. Rexer, Festigkeitsuntersuchungen an organischen Gläsern. I. *Mitt. Z. techn. Physik* **20** (1939) 97—102, 14 Fig.

M. Samec und J. R. Katz †, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. XXXII. Änderung der Malzresistenz und des Röntgenspektrums beim Altern der Brotkrume. *Z. physik. Chem. [A]* **184** (1939) 123—126.

J. Sherman and J. A. A. Ketelaar, A quantum mechanical discussion of the carbon-chlorine bond in the substituted ethylenes and benzenes. *Physica* **6** (1939) 572—580, 2 Fig.

J. M. Stevels, New aspects on the cohesion of simple compounds. I. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **58** (1939) 229—243. — II. *ib.* 244—256.

A. J. Stosick, The determination of the molecular structure of tetranitromethane by the electron diffraction method. *J. Amer. chem. Soc.* **61** (1939) 1127—1130, 4 Fig.

P. A. Thiessen, W. Kirsch, Kristallisation von schwach vulkanisiertem Kautschuk durch Druck. *Naturwiss.* **27** (1939) 390.

D. Wrinch, The cyclol theory and the structure of insulin. *Nature*, London **143** (1939) 763—764.

## 23. Biologisch wichtige Substanzen.

J. H. Highberger, H. J. Kersten, Similarity of the X-ray patterns of tann-

ed and mechanically deformed collagen fibres. *Nature*, London **143** (1939) 1067.

A. Roncato, Structure of the choleic acids according to the studies of Kratky and Giacomello. The concept of linear coordination. *Boll. Soc. Ital. Biol. sper.* **13** (1938) 674—678 [zit. nach *CA.* **33** (1939) 4095<sup>9</sup>].

R. W. G. Wyckoff, The ultracentrifugal study of macromolecules. *Cold Spring Harbor Symposia on quantitative Biology* **6** (1938) 361—368. — *Überblick*.

## 24. Technisches. Materialprüfung.

H. Bode und H. Glöde, Die Entstehung von Röntgenstrahlen beim Betrieb Braunscher Röhren mit hoher Anodenspannung. *Z. techn. Physik* **20** (1939) 117—124, 16 Fig.

□ A. Bouwers, Elektrische Höchstspannungen (Techn. Physik in Einzeldarstellungen, hg. von W. Meissner und G. Holst). *J. Springer*, Berlin, 239 Abb., IX, 333 S. **1939**. RM. 34.20.

R. Glocker, Fortschritte der röntgenographischen Spannungsmessung. *Angew. Chem.* **52** (1939) 240 (Vortragsreferat).

G. Kemnitz, Röntgenographische Spannungsmessung am Dauerbruchvorgang. *Z. techn. Physik* **20** (1939) 129—140, 7 Fig.

G. Selényi, Materialstrukturprüfung mit Röntgenstrahlen. I. *Techn. Kurir* **9** (1938) 65—66 [ung.; zit. nach *CZ.* **110** (1939) I, 4157]. — II. *ib.* 86—88.

R. G. Spencer, An X-ray study of the changes that occur in malleable iron during the process of fatiguing. *Physic. Rev.* [2] **55** (1939) 991—994, 3 Fig.

## 25. Gemenge verschiedener Stoffarten.

J. Ch. L. Favejee, Quantitative röntgenographische Bodenuntersuchung. *Z. Kristallogr. [A]* **101** (1939) 259—270, 4 Fig.

## Autorenregister zu Band 101.

- Andress, K. R. und Saffe, O. 451—469.  
 Anspach, H. 39—77.  
 Arreghini, E., vedere Rollier, M. A.  
 Aurivilius, B., see Sillén, L. G.  
 Balarew, D., und Kolarow, N. 156—160.  
 Banerjee, S., see Krishnan, K. S.  
 Bouman, J., siehe John, W. J.  
 Brasseur, H., and Rassenfosse, A. de 389  
 bis 395.  
 Buerger, M. J. 290—316.  
 Carpanese, T. 284—289.  
 Chorghade, S. L. 376—382.  
 Chorghade, S. L. 418—424.  
 Correns, C. W., und Steinborn, W. 117  
 bis 133.  
 Dehlinger, U., und Kochendörfer, A. 134  
 bis 148.  
 Dolar-Mantuani, L., und Koritnig, S. 30  
 bis 38.  
 Favejee, J. Ch. L. 259—270.  
 Gliszczynski, S. von 1—16.  
 Gorter, E. W., siehe Ketelaar, J. A. A.  
 Halla, F., und Weil, R. 435—450.  
 Hámos, L. von 17—29.  
 Hart, W. H.t', see Ketelaar, J. A. A.  
 Hiller, J.-E. 425—434.  
 John, W. J., und Bouman, J. 337—344.  
 Kamermans, M. A. 406—411.  
 Ketelaar, J. A. A., und Gorter, E. W.  
 367—375.  
 Ketelaar, J. A. A., Hart, W. H.t', Moerel,  
 M., and Polder, D. 396—405.  
 Kochendörfer, A. 149—155.  
 Kochendörfer, A., siehe Dehlinger, U.  
 Kolarow, N., siehe Balarew, D.  
 Koritnig, S., siehe Dolar-Mantuani, L.  
 Krishnan, K. S., and Banerjee, S. 507  
 bis 511.  
 Laves, F., und Wallbaum, H. J. 78—93.  
 Lihl, F., 193—229.  
 Mellor, D. P., 160—161.  
 Moerel, M., see Ketelaar, J. A. A.  
 Molière, G. 383—388.  
 Mookherji, A., and Than Tin, Maung. 412  
 bis 417.  
 Murdock, Carlton, C., 271.  
 Neuhaus, A. 177—192.  
 Nowacki, W. 273—283.  
 Polder, D., see Ketelaar, J. A. A.  
 Rassenfosse, A. de, see Brasseur, H.  
 Rollier, M. A., e Arreghini, E. 470—482.  
 Saffe, O., siehe Andress, K. R.  
 Sillén, L. G., and Aurivilius, B. 483—495.  
 Steinborn, W., siehe Correns, C. W.  
 Strunz, H. 496—506.  
 Than Tin, Maung, see Mookherji, A.  
 Thilo, E. 345—350.  
 Tschermak-Seysenegg, A. 230—258.  
 Wallbaum, H. J., siehe Laves, F.  
 Weil, R., siehe Halla, F.  
 Wierzejewski, H. 94—116.

Verzeichnis der Autoren, deren Bücher in Band 101 besprochen  
 worden sind:

- Fermi, E. 272.  
 Stade, G., und Staude, H. 272  
 Staude, H., siehe Stade, G.

# Sachregister zu Band IOI.

(Verzeichnis der behandelten Kristallarten.)

## A.

Adelit 496—506.  
[Cr-]Alaun 230—258.  
Alaun [ $KAl(SO_4)_2$ ] 117—133, 230—258.  
Alaune 39—77.  
 $AlB_{12}$  435—450.  
Anorthohlas 30—38.  
Aräoxen 496—506.  
Arsenopyrite-type 290—316.  
Austinit 496—506.

## B.

Babingtonit 327—330.  
 $Bi_2O_3$ - $PbO$  483—495.  
 $Bi_2O_3$ - $SrO$  483—495.  
Bor (\*kristallisiertes  $Bor^*$  =  $AlB_{12}$ ) 435  
bis 450.  
Braunite 507—511.  
Bromkarnallit 451—469.

## C.

Calciovolborthit 496—506.  
Calciumchlorid 117—133.  
Carnallit s. unter K.  
 $CaCl_4O_2$  418—424.  
Chileit 496—506.  
Chloranil 418—424.  
 $\beta$ -Chlornaphthalin 189—190.  
 $C_6H_5(NO_2)_3$  376—382.  
Cobaltite-type 290—316.  
Cryphiolith 496—506.  
 $Ca_2CuCl_4$  160.  
 $Cu$  134—148.  
 $CuSeO_4 \cdot 5H_2O$  412—417.

## D.

Descloizit 496—506.  
Descloizitgruppe 496—506.  
Diopsid 345—350.  
Duftit 496—506.  
Durangit 496—506.

## E.

Eusynchit 496—506.

## F.

$FeSbS$  290—316.

## G.

Gips 156—160.  
Gudmundit 290—316.

## H.

Higginsit 496—506.  
Hydrated Potassium Chlorostannite 389  
bis 395.

## K.

Kalifeldspat 30—38.  
Kaliumacetat 230—258.  
Kaolinit 259—270.  
Karnallit-Bromkarnallit (Mischkristall-  
reihe) 451—469.  
 $KMg(H_2O)_6Cl_2$  451—469.  
Konichalcit 496—506.  
Krokoit 1—16.  
 $K_2SnCl_4 \cdot H_2O$  389—395.  
 $K_2SnCl_4 \cdot 2H_2O$  389—395.

## L.

$Li$ - $Pb$ -Legierungen 470—482.  
 $Li_{10}Pb_3$  470—482.

## M.

Marcasite 290—316.  
 $\beta$ -Methylnaphthalin 187—189.  
 $Mn$ -Leonit 39—77.  
 $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$  507—511.  
Monazit 1—16.  
Montmorillonit 259—270.  
Mottramit 496—506.  
Muskovit 259—270.

## N.

Naphthalin ( $\beta$ -Naphthalinabkömmlinge)  
s. d. 177—192.



$\beta$ -Naphthol 180—184.

$\beta$ -Naphthylamin 184—186.

Natriumacetat 230—258.

Natriumacetattrihydrat 230—258.

$NH_4Mg(H_2O)_6Cl_2$  451—469.

$Ni_3Ti$  78—93.

#### P.

$PbO-Bi_2O_3$  483—495.

Psittacinit 496—506.

Pyrobelonit 496—506.

#### Q.

Quarz 259—270.

#### R.

$RbMg(H_2O)_6Cl_3$  451—469.

#### S.

Salol 230—258.

$ScF_3$  273—283.

$Si_2Ti$  78—93.

Soda 417—433.

$SrBr_2$  406—411.

$SrO-Bi_2O_3$  483—495.

Staszizit 496—506.

#### T.

Tangeit 496—506.

Thallosulfid 367—375.

Thallos Thallic or Thallosic Selenide 396  
bis 405.

Tilasit 496—506.

$TlSe$  396—405.

$Tl_2S$  367—375.

Tonminerale 259—270.

Tremolit 345—350.

1,3,5-Trinitrobenzene 376—382.

Tutton'sches Salz 39—77.

#### U.

Unterschwefligsaures Natron 230—258.

#### V.

Valleriit 425—434.

Volborthit 496—506.

#### W.

Wismut 337—344.





